



Pedro Gonçalo Pereira Duarte **Maquinação de metal duro pré-sinterizado com diamante CVD**



**Pedro Gonçalo Pereira
Duarte**

**Maquinação de metal duro pr -sinterizado com
diamante CVD**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários   obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Filipe Alves Oliveira, Investigador Auxiliar do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro, coorientação científica da Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral, investigadora de pós-doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e com a orientação na empresa Durit por parte do Doutor Eduardo Soares.

“O ignorante afirma, o sábio duvida, o sensato reflete.”
- Aristóteles

O júri

Presidente

Professor Doutor Joaquim Manuel Vieira

Professor catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Fernando Santos Neto

Investigador pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Doutor Filipe José Alves Oliveira

Investigador auxiliar do CICECO, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral

Investigadora pós-doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Filipe Oliveira, à Doutora Margarida Amaral e ao Doutor Eduardo Soares pela orientação ao longo do trabalho.

Aos Eng. Manuel Valente e Dr. Flausino Silva da empresa Durit pelo apoio dado a este trabalho.

Ao professor Doutor Rui Silva e a possibilidade de integrar o Projeto “REVDIA – REVestimentos de DIAmante para Componentes Anti-Desgaste” em colaboração com a Durit – Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda (QREN Co-promoção ref. 13118), 2010-12.

Aos trabalhadores da secção de metalurgia da empresa Durit pela disponibilidade.

Aos meus colegas de laboratório por toda a ajuda e conhecimentos transmitidos.

A todos os meus amigos por todos os momentos e apoio ao longo deste caminho.

Em especial à minha família pelo amor incansável, pelos sacrifícios e pela educação.

A todos, obrigado.

Palavras-chave

Diamante CVD, WC-Co, HFCVD, furação

Resumo

A maquinação no estado pré-sinterizado é uma das etapas mais importantes na produção de peças em metal duro, pois determina a sua integridade em etapas posteriores, a qualidade do produto e a capacidade de cumprir prazos. Em algumas peças o tempo pode atingir 15 h, pelo que qualquer solução deverá diminuir o tempo de maquinação, garantindo níveis iguais de qualidade de acabamento e de integridade da peça e de fiabilidade do processo. O objetivo do trabalho é a produção e teste de ferramentas revestidas com um filme fino de diamante como alternativa às ferramentas convencionais.

Neste trabalho foi utilizado um reator de grande dimensão (50000 cm³) e foram otimizadas as condições de deposição de dois tipos de revestimento de diamante, adaptadas de um reator de pequena dimensão, modificando o número de filamentos, a corrente elétrica por filamento, a pressão do reator, a composição dos gases e a temperatura de substrato. No caso das brocas revestidas individualmente as melhores condições são, para o diamante nanocristalino (NCD): P=20mbar, Ts=900 °C, Tf= 2075 °C e CH₄/H₂=0,0204; e para o diamante microcristalino (MCD): P=20mbar, Ts=900 °C, Tf= 2075 °C e CH₄/H₂=0,0152. Para os ensaios de furação foram produzidas 5 brocas simultaneamente para cada uma das condições acima referidas, resultando em revestimentos homogêneos mas de grão muito superior ao das brocas revestidas individualmente e que se identificam como ferramentas com filmes de MCD grosso e MCD fino.

A seleção dos graus de metal duro pré-sinterizado a maquinar com as novas brocas foi feita com base em ensaios de resistência ao desgaste erosivo, tendo sido escolhidos os materiais: o grau MD2NC, de elevada resistência e grande interesse comercial, e o grau MD4 de menor resistência ao desgaste erosivo. Para os testes foram produzidos blocos de metal duro destes graus, com dimensões 100x80x40 mm³. Nestes ensaios foram utilizadas as fresadoras industriais de produção da Durit às quais se acoplou um dinamómetro tri-axial para registo das forças de corte durante a furação dos blocos de metal duro. A estratégia de furação das novas ferramentas foi substancialmente alterada relativamente à maquinação com brocas convencionais, revestidas electroliticamente com diamante e níquel. Assim um furo com 35 mm de profundidade pode ser feito em duas etapas de 17,5 mm com as brocas revestidas com diamante CVD, enquanto as brocas convencionais permitem no máximo 1,5 a 2 mm por etapa devido ao deficiente escoamento da aparada de corte.

As condições de maquinação foram também substancialmente modificadas, utilizando-se desde velocidades de corte de 10 m/min a 87 m/min, enquanto a velocidade de penetração foi testada de 43 mm/min até 875 mm/min. Independentemente do revestimento ser de MCD fino ou MCD grosso, foi possível furar os dois graus de metal duro, MD2NC e MD4, à velocidade máxima permitida pelas fresadoras (65,5 m/min e 87,1 m/min) e com avanços que atingiram 93 µm/rev e 117 µm/rev. A título de comparação, o avanço máximo das ferramentas tradicionais não excede 5 a 10 µm/rev.

A força axial de corte nestas condições não excede 3N, sendo menores para o MCD fino, enquanto para as ferramentas tradicionais atinge entre 4 e 6N, nas condições normais de operação na Durit. Os valores extremamente baixos da componente tangencial da força de corte, inferiores aos medidos com ferramentas tradicionais e o bom acabamento da aresta dos furos são indicadores de que a integridade das peças maquinadas

A força axial de corte aumenta com o avanço, sendo este aumento maior quando o avanço ultrapassa cerca de 150 µm/rev, segundo a lei $F = K f^m v^n$. No regime de baixos avanços a dependência da força de corte é menor, aumentando pouco com incrementos no avanço.

Utilizando as melhores condições de corte foram efetuados 48 furos nos graus de metal duro MD2NC e MD4, não se detetando qualquer desgaste após inspeção por SEM.

Como conclusão pode afirmar-se que os revestimentos de MCD permitem tempos de maquinação até 20x menores relativamente à furação com brocas convencionais, observando-se em simultâneo um aumento na qualidade da aresta dos furos.

Keywords

CVD diamond, WC-Co, HFCVD, drilling

Abstract

Machining of pre-sintered parts is an important hardmetal processing step. It defines the quality of the pieces after sintering, overall product quality and the ability of keeping the production on schedule since some parts require over 15 h of machining time. A faster solution should simultaneously warrant the same quality levels and part integrity as well as process reliability. The aims of this work are the production and test of CVD diamond coated drill bits as an alternative to conventional tools with Ni bonded diamond particles.

A large HFCVD reactor (50000 cm³) was used in this work. The coating conditions were optimized, starting with parameters used in smaller reactors. The number of filaments, current per filament, pressure, gas composition and substrate temperature were adjusted to produce nanocrystalline and microcrystalline diamond films. When coating a single drill bit the best parameters are, for NCD: P=20mbar, Ts=900 °C, Tf= 2075 °C and CH₄/H₂=0,0204; and for MCD: P=20mbar, Ts=900 °C, Tf= 2075 °C and CH₄/H₂=0,0152. For the industrial drilling experiments, 5 drill bits were coated simultaneously for both conditions with homogeneous diamond films that have a larger grain size than for a single drill bit. These tools were identified as coarse MCD and fine MCD coatings.

Wear erosion tests were used to select two hardmetal grades for the drilling operations: the grade MD2NC, with high wear resistance and commercially important and MD4, with the lowest erosion wear resistance. Blocks of these two materials (100x80x40 mm³) were prepared at Durit under standard production methods. Two industrial milling machines were used for drilling the blocks, placed over a tri-axial dynamometer for real-time evaluation of the cutting force. The drilling strategy was substantially modified relatively to the standard procedure when using Ni bonded diamond tools. Due to the absence of a sharp cutting edge and the existence of exposed large diamond grains, the machining mode of these tools is close to that of a grinding wheel. So, a 35 mm deep drill can only be done by small stages of 1.5 to 2 mm while with the CVD Diamond coated tools, only two 17.5 mm stages are needed due to the easiness of cut chip/powder removal.

The machining conditions were also altered relatively to the traditional tools, sweeping from cutting speeds about 4 times lower up to the milling machines maximum (10 m/min to 87 m/min) while the infeed rate (from 43 mm/min to 875 mm/min) was tested. Independently of the MCD tool used, coarse or fine, both hardmetal grades were machined at the maximum possible cutting speeds (65,5 m/min and 87,1 m/min) with feeds of 93 µm/rev and 117 µm/rev. With conventional tools feed values do not exceed 5 to 10 µm/rev.

Under these conditions the axial cutting force reaches between 4 to 6 N for conventional drill bits while for the CVD coated drill bits the maximum value is below 3 N for the cutting condition that uses simultaneously the fastest cutting speed and infeed rate, and slightly smaller for the fine MCD. The very low axial and tangential components of the cutting force indicate that the integrity of the parts machined using the new technology should at least equal that of the traditionally machined pieces.

The axial force increases with the feed, at higher rates for feeds above 150 µm/re, according to the law $F = K f^m v^n$. Conversely, at the low feed regime the dependence of the cutting force with feed is small, the force increasing only slightly with the feed.

Using the best cutting conditions, 48 holes were made on the blocks of both hardmetal grades, without any wear signs at the cutting tip.

Finally, the MCD coatings allow machining times 20x faster when comparing with traditional drill bits, with a simultaneous increase in the edge quality of the holes.

Índices

Índice geral

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A EMPRESA DURIT	3
1.2. METAL DURO.....	4
1.2.1. Principais constituintes do metal duro: WC e Co.....	5
1.2.2. Processamento do metal duro.....	7
1.2.3. Propriedades mecânicas do metal duro	10
1.3. MAQUINAÇÃO EM VERDE	11
1.3.1. Ferramentas de furação	12
1.3.2. Ferramentas alternativas.....	14
1.4. REVESTIMENTOS DE DIAMANTE.....	16
1.4.1. Deposição química em fase vapor	17
1.4.2. Nucleação e crescimento	19
1.4.3. Substratos de metal duro	20
1.4.4. Diamante micro e nanocristalino.....	21
1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	22
2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1. GRAUS DE METAL DURO PRÉ-SINTERIZADO.....	27
2.2. TESTES DE RESISTÊNCIA AO DESGASTE EROSIVO	27
2.3. BROCAS DE WC-CO.....	28
2.4. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DAS BROCAS	29
2.5. DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE CVD	29
2.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FERRAMENTAS ANTES E APÓS REVESTIMENTO	33
2.7. ENSAIOS DE FURAÇÃO.....	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1. DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE EM BROCAS DE METAL-DURO	39
3.1.1. Deposição de diamante nanocristalino	41
3.1.2. Deposição de diamante microcristalino.....	46
3.1.3. Análise comparativa de NCD e MCD	50
3.1.4. Reprodutibilidade do processo	52
3.2. RESISTÊNCIA AO DESGASTE EROSIVO DO METAL DURO PRÉ-SINTERIZADO	55
3.3. TESTES DE FURAÇÃO COM AS FERRAMENTAS REVESTIDAS	57
3.3.1. Efeito do avanço.....	59

3.3.2.	<i>Evolução da força tangencial</i>	65
3.3.3.	<i>Desgaste do revestimento</i>	68
3.3.4.	<i>Tempo de furação</i>	70
3.3.5.	<i>Acabamento superficial dos furos</i>	71
3.3.6.	<i>Estratégia de maquinação</i>	74
4.	CONCLUSÕES	77
5.	BIBLIOGRAFIA	81

Índice de Figuras

Figura 1: Aplicações de alguns dos graus de metal duro produzidos na Durit. ^[1]	3
Figura 2: Microestrutura de um grau de metal duro da Durit com os constituintes WC e Co assinalados.	5
Figura 3: Fluxograma da produção de metal duro na Durit. ^[1]	7
Figura 4: Diagrama de fases pseudo binário WC – Co. ^[9]	9
Figura 5: Exemplo de uma ferramenta convencional com revestimento eletrolítico.	13
Figura 6: Esquema do processo eletrolítico de revestimento das brocas.	13
Figura 7: Esquema e principais partes de uma broca. ^[16]	14
Figura 8: Micrografia da entrada de um furo em metal duro de uma broca sem revestimento (A) e com revestimento de diamante (B). ^[15]	15
Figura 9: Estrutura tetragonal do diamante. ^[20]	16
Figura 10: Representação esquemática de um reator HFCVD. ^[21]	17
Figura 11: Representação do método de ativação e deposição da técnica HFCVD. ^[25]	19
Figura 12: Representação esquemática da formação de tensões térmicas na interface diamante / WC-Co. ^[25]	21
Figura 13: Máquina de testes de erosão desenvolvida pelo grupo de investigação do DEMaC.	28
Figura 14: Esquema ilustrativo das brocas usadas no trabalho. ^[40]	28
Figura 15: (a) Reator HFCVD e periféricos; (b) Detalhe da câmara do reator.	30
Figura 16: Interior da câmara de reação antes do início da deposição.	31
Figura 17: Posição do dinamómetro durante os ensaios de furação.	35
Figura 18: Imagem macroscópica da Broca 1, com zona marcada de cor cinza escura.	40
Figura 19: Micrografia obtida por SEM da aresta de corte da Broca 1.	40
Figura 20: Espectro de μ -Raman da Broca 1.	41
Figura 21: Micrografia do revestimento de NCD do topo da Broca 2 obtida por SEM.	42
Figura 22: Micrografias obtidas por SEM da microestrutura do revestimento NCD na aresta da estria para temperaturas de substrato: (a) 800 °C, (b) 850 °C (c) 900 °C.	43
Figura 23: Espectros obtidos por μ -Raman das Brocas 2, 3 e 4, revestidas com NCD.	45
Figura 24: Micrografias obtidas por SEM dos revestimentos de MCD no topo da broca às temperaturas de substrato de (a) 800 °C, (b) 850 °C e (c) 900 °C.	47
Figura 25: Espectros obtidos por μ -Raman das Brocas 5, 6 e 7, revestidas com MCD.	48

Figura 26: Micrografia da aresta da estria da Broca 9 obtida por SEM.	49
Figura 27: Fotografia macroscópica das brocas com 3,7 mm de diâmetro revestidas com (a) NCD e (b) MCD.	51
Figura 28: Micrografias das Broca 4 e 7 obtidas por SEM: (a) espessura do filme na zona exterior da estria; (b) aspeto geral do bico de corte e (c) aresta de corte.	52
Figura 29: Brocas de diversos diâmetros revestidas no mesmo ensaio, com os respetivos diâmetros em mm.	53
Figura 30: Micrografias na aresta de corte das brocas revestidas nas condições da (a) Broca 4 e (b) Broca 7.	54
Figura 31: Espectro de μ -Raman da Broca 4 (MCD Fino) e da Broca 7 (MCD Grosso). ..	55
Figura 32: Forças axial e tangencial da broca revestida com MCD grosso durante a primeira etapa de furação do bloco de MD2NC pré-sinterizado.	58
Figura 33: Força axial da broca revestida com MCD grosso, para várias velocidades de penetração, à velocidade de corte de 47,5 m/min, no grau MD2NC pré-sinterizado.	58
Figura 34: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD2NC pré-sinterizado.	60
Figura 35: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na segunda etapa de furação do grau MD2NC pré-sinterizado.	60
Figura 36: Regimes de força para os revestimentos MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD2NC.	61
Figura 37: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD4 pré-sinterizado.	63
Figura 38: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na segunda etapa de furação do grau MD4 pré-sinterizado.	63
Figura 39: Força axial nas brocas com revestimentos MCD grosso e MCD fino em comparação com o revestimento eletrolítico, na maquinação de MD2NC pré-sinterizado.	64
Figura 40: Força axial nas brocas com revestimentos MCD grosso e MCD fino em comparação com o revestimento eletrolítico, na maquinação de MD4 pré-sinterizado.	65
Figura 41: Força tangencial dos revestimentos MCD fino e MCD grosso, na primeira etapa de furação de MD2NC.	66
Figura 42: Força tangencial da broca revestida com MCD grosso, na primeira etapa de furação dos graus MD2NC e MD4 pré-sinterizados.	66

Figura 43: Força tangencial da broca com MCD grosso, nas duas etapas da furação do MD4 pré-sinterizado.....	67
Figura 44: Foto obtida por lupa da broca revestida com MCD grosso (a) antes e (b) depois do ensaio de 48 furos em MD2NC pré-sinterizado e (c) antes e (d) depois do ensaio em MD4.....	69
Figura 45: Micrografias do bico de corte obtidas por SEM da broca após o ensaio de furação de 48 furos em (a) MD2NC e (b) MD4.....	69
Figura 46: Tempos de furação para um furo com profundidade de 35 mm, para os revestimentos MCD e de 20 mm para o revestimento eletrolítico, em MD2NC pré-sinterizado.....	71
Figura 47: Furos em MD2NC pré-sinterizado, a uma velocidade de corte de 47,5 m/min: broca revestida electroliticamente, com avanço de (a) 15 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (b) 23 $\mu\text{m}/\text{rev}$; MCD grosso, (c) 62 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (d) 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$; MCD fino, (e) 62 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (f) 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$	72
Figura 48: Acabamento superficial dos furos feitos com a broca revestida com MCD grosso, com um avanço 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$, no grau MD2NC, ao fim de (a) 1 furo, (b) 10 furos, (c) 20 furos, (d) 30 furos e (e) 48 furos.....	73
Figura 49: Mapas de furação para o grau MD2NC dos revestimentos MCD fino e MCD grosso.....	75
Figura 50: Mapas de furação para o grau MD4 dos revestimentos MCD fino e MCD grosso.....	76

Índice de Tabelas

Tabela I: Características do metal duro em função do seu tamanho de grão do WC e quantidade de ligante. ^[7]	6
Tabela II: Temperatura de sinterização para diferentes composições de metal duro. ^[11]	9
Tabela III: Propriedades mecânicas típicas de diferentes graus de metal duro. ^[14]	11
Tabela IV: Graus de metal duro sujeitos aos testes de desgaste erosivo.	27
Tabela V: Condições de deposição de NCD testadas no reator HFCVD.	32
Tabela VI: Condições de deposição de MCD testadas no reator HFCVD.	32
Tabela VII: Parâmetros de maquinação utilizados nos ensaios.	34
Tabela VIII: Relação entre as velocidades de rotação, velocidade de corte e avanço para as diferentes velocidades de penetração, usadas na furação do MD2NC pré-sinterizado.	34
Tabela IX: Relação entre as velocidades de rotação, velocidade de corte e avanço para as diferentes velocidades de penetração, usadas na furação do MD4 pré-sinterizado.	35
Tabela X: Melhores condições de deposição dos filmes de diamante CVD.	50
Tabela XI: Taxa de erosão, em ordem crescente, dos diferentes graus de metal duro pré-sinterizado.	56

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abreviatura	Designação
CAD	Desenho assistido por computador (<i>Computer Aided Design</i>)
CAM	Fabricação assistida por computador (<i>Computer Aided Manufacturing</i>)
CICECO	Centro de investigação em materiais cerâmicos e compósitos
CNC	Comando Numérico Computorizado
CVD	Deposição química em fase vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DEMaC	Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica
ED	Diamante eletrolítico (<i>Electrolitic Diamond</i>)
HFCVD	Deposição química em fase vapor assistido por filamento quente (<i>Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i>)
HIP	Prensagem isostática a quente (<i>Hot Isostatic Pressing</i>)
HV	Dureza Vickers
MCD	Diamante microcristalino (<i>Microcrystalline Diamond</i>)
NCD	Diamante nanocristalino (<i>Nanocrystalline Diamond</i>)
PVD	Deposição física em fase vapor (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
SEM	Microscópio eletrónico de varrimento (<i>Scanning Electronic Microscope</i>)
TPA	Transpoliacetileno
e^-	Elétron
I / fil	Intensidade de corrente elétrica por filamento
K_{IC}	Tenacidade à fratura
σ_{res}	Tensões residuais
Q	Fluxo de gases
R_s	Rugosidade do substrato
T_f	Temperatura de filamento

Abreviaturas

T_r	Tempo de residência
T_s	Temperatura de substrato
α_d	Coeficiente de expansão térmico do diamante
α_{WC-Co}	Coeficiente de expansão térmico do WC-Co
$\Delta\nu$	Desvio do pico de diamante no espectro Raman
ϕ	Diâmetro do filamento de tungstênio

1. Introdução

metal duro e aço, com operações como embutimento a frio, embutimento a quente e eletroerosão. No pavilhão II encontra-se a secção de Metalurgia e de Recursos Humanos. No pavilhão III encontram-se as secções de acabamento por retificação, polimento, controlo final e o departamento técnico.

Na secção da Metalurgia, mais relevante para este trabalho, o metal duro é processado desde a sua mistura/moagem, passando pela granulação, secagem, conformação via prensagem uniaxial ou isostática, maquinação ou torneamento das peças em verde ou pré-sinterizadas, sinterização e controlo físico. ^[1]

1.2. Metal duro

A liga formada por WC-Co, denominada por metal duro, é um material compósito, no qual o WC é a matriz e o Co é o ligante metálico. As peças são obtidas por sinterização de pós compactados. As principais técnicas para densificar o metal duro são a sinterização em vácuo convencional e a sinterização por prensagem isostática a quente (HIP- *Hot Isostatic Pressing*). Combinando variadas percentagens de cada um dos elementos é possível obter graus de metal duro com diferentes propriedades finais. As suas propriedades podem ainda ser alteradas modificando características microestruturais, como o tamanho médio de grão, que poderá variar desde 0,8 µm até 30 µm ^[2] e a distribuição granulométrica. Na Figura 2 é apresentada uma micrografia da microestrutura de um grau de metal duro da empresa Durit, com Co e um tamanho médio de grão de WC de 8 µm.

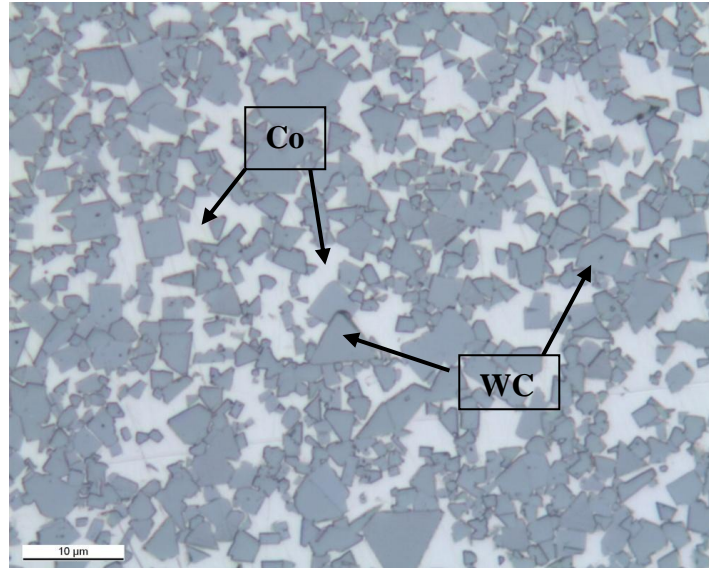


Figura 2: Microestrutura de um grau de metal duro da Durit com os constituintes WC e Co assinalados.

1.2.1. Principais constituintes do metal duro: WC e Co

A dureza do WC torna-o no principal componente do metal duro, conferindo-lhe elevada resistência ao desgaste. A célula unitária do WC tem estrutura hexagonal, onde os átomos de W ocupam as posições exteriores dos hexágonos e os átomos de C ocupam as posições interiores. Esta forma hexagonal é estável até 2750 °C em atmosferas inertes. Como se trata de uma célula unitária assimétrica, as suas propriedades são anisotrópicas e a sua dureza depende da orientação dos cristais. Pode variar de 13 GPa no sentido dos planos prismáticos até 23 GPa no sentido do plano dos hexágonos. ^{[3][4]}

O Co tem duas principais funções: aumenta a taxa de densificação, atuando como fase líquida durante o processo de sinterização, acima de cerca de 1320 °C ^{[5][6]} e confere tenacidade ao metal duro. O Co tem uma temperatura de fusão de 1495 °C e uma densidade de 8,90 g.cm⁻³ e apresenta uma excelente molhabilidade com os grãos de WC, característica fundamental para o uso do cobalto como ligante metálico ^[3]. A quantidade de Co no metal duro varia geralmente entre 3-13% (em peso) para aplicações em ferramentas de corte, mas pode atingir percentagens até 30% para aplicações que requerem maior tenacidade ^[7]. Na Tabela I são apresentadas algumas características do metal duro em função da quantidade de ligante e do tamanho médio de grão.

Tabela I: Características do metal duro em função do seu tamanho de grão do WC e quantidade de ligante. ^[7]

Grau	% Ligante	Tamanho médio de grão de WC	Observações
Nano, ultra-fino e microgrão	3 - 10	< 1 μm	- Maior dureza e resistência à compressão; - Alta resistência ao desgaste
Fino e médio	6 - 30	1 - 3 μm	- Ligeira diminuição da dureza e resistência mecânica, enquanto se verifica um aumento da sua tenacidade
Médio grosseiro, grosseiro e extra grosseiro	6 - 15	> 3 μm	- Utilizado principalmente quando é necessária uma elevada resistência ao impacto

O Ni é também usado como ligante metálico em substituição do Co. O Ni usa-se quando a resistência à corrosão é um requisito da peça final. Para esta finalidade é também usado o carboneto de crómio (Cr_2C_3). Outros elementos como o carboneto de vanádio (VC), o carboneto de titânio (TiC), o carboneto de tântalo (TaC) e o carboneto de nióbio (NbC) são também constituintes do metal duro e servem, por exemplo, para controlar o tamanho de grão ou melhorar a dureza a quente. ^[8]

1.2.2. Processamento do metal duro

O metal duro passa por várias etapas durante o fabrico, desde a mistura e moagem dos pós até ao controlo final. Na Figura 3 está representado o fluxograma da empresa Durit.

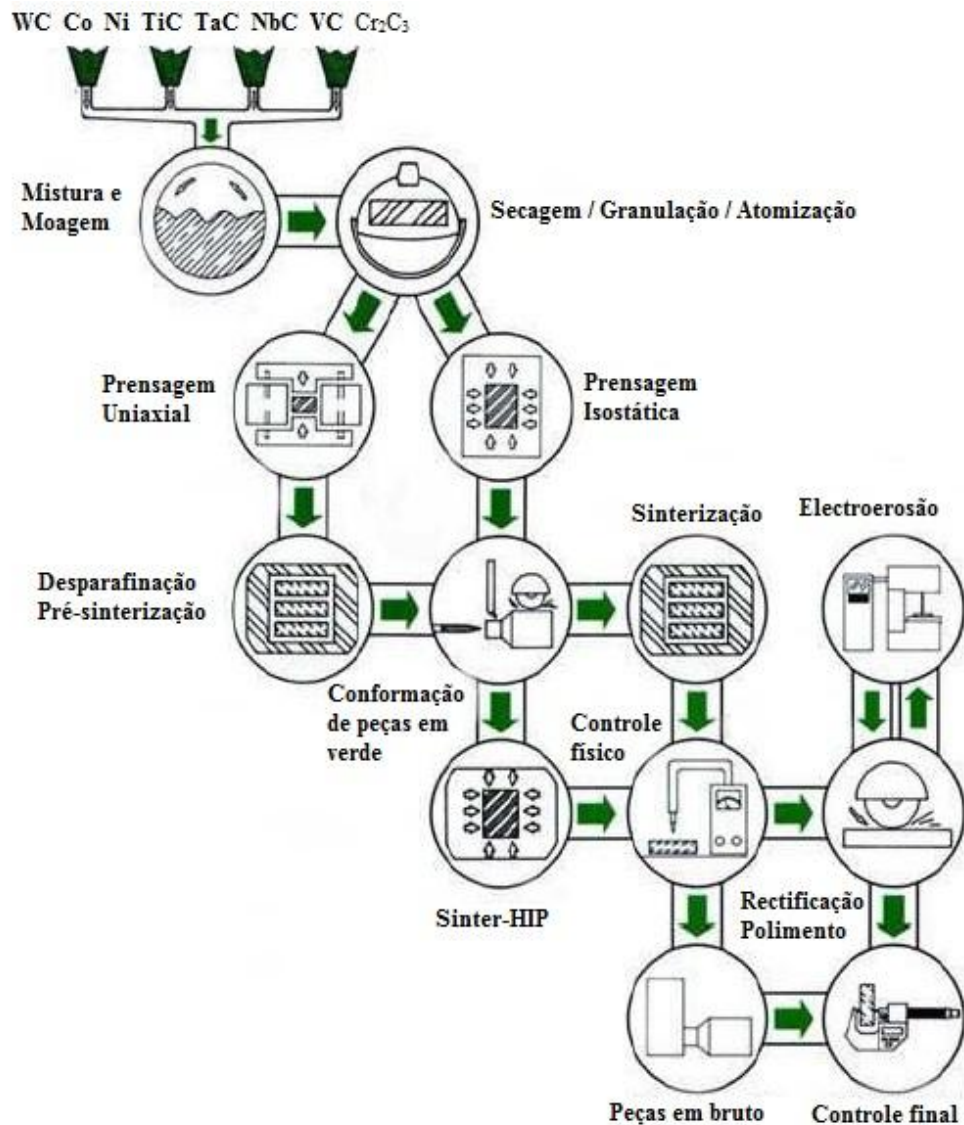


Figura 3: Fluxograma da produção de metal duro na Durit. ^[1]

O processamento do metal duro inicia-se com a preparação dos pós. Aqui são definidas as quantidades de cada componente. Ao WC e ao Co são adicionados compostos importantes para o processamento, como solventes orgânicos e parafina, e também carbonetos para controlar a microestrutura, os inibidores de crescimento de grão. No processo de mistura e moagem em moinhos de atrito obtém-se uma excelente distribuição

dos componentes minoritários, principalmente do Co, determinante para uma boa densificação. É nesta fase do processo que se adiciona cerca de 1 a 3% de parafina, que atua como ligante, melhorando a compactação dos pós durante o processo de prensagem e prevenindo a oxidação quando ainda em verde. ^[7]

Antes da etapa de prensagem os pós são secos e granulados. Esta etapa é fundamental para o processo de prensagem, pois o controle da etapa de secagem permite ajustar a fluidez do pó e melhorar o preenchimento da cavidade de prensagem. A secagem pode ser feita em vácuo, por aquecimento do pó e extração dos vapores produzidos, ou pelo processo de atomização, sendo este mais adequado para controlar a distribuição do pó granulado. Durante a prensagem, é aplicada uma pressão entre os 100 MPa e os 400 MPa ^[2] e o metal duro é conformado ganhando resistência em verde. A densidade em verde pode atingir cerca de 65% da densidade teórica. A conformação uniaxial é mais apropriada para conformar peças de geometria simples, como blocos e cilindros ou anéis, para elevado número de peças a conformar e para obter peças na sua forma final. Para este tipo de prensagem é necessário que o pó tenha boa escoabilidade para preencher a cavidade da prensa uniformemente, sendo por isso utilizadas as misturas com parafina. É necessário que estas peças passem em seguida por um processo térmico de desparafinação e pré-sinterização, a cerca de 500 °C e 800 °C, respetivamente, removendo a parafina e aumentando a resistência mecânica em verde, para facilitar as operações de conformação ^[7]. No processo de prensagem isostática o pó é colocado num molde de borracha, e por meio de um líquido, é aplicada igual pressão em todas as direções do saco. Neste processo diminui-se o atrito entre o pó e as cavidades dos moldes, o que permite conformar peças com geometrias complexas. Outra vantagem deste processo é a maior resistência em verde, evitando-se o uso da parafina e a fase de pré-sinterização.

As peças passam em seguida por uma etapa de maquinação, que será detalhada adiante e que envolve operações como torneamento, fresagem e furação.

Durante a etapa de sinterização a peça obtém uma densidade perto da densidade teórica sofrendo retração e adquirindo dimensões próximas das dimensões finais. Na Figura 4 apresenta-se o diagrama de fases binário entre o WC e o Co importante para se compreender o processo de densificação.

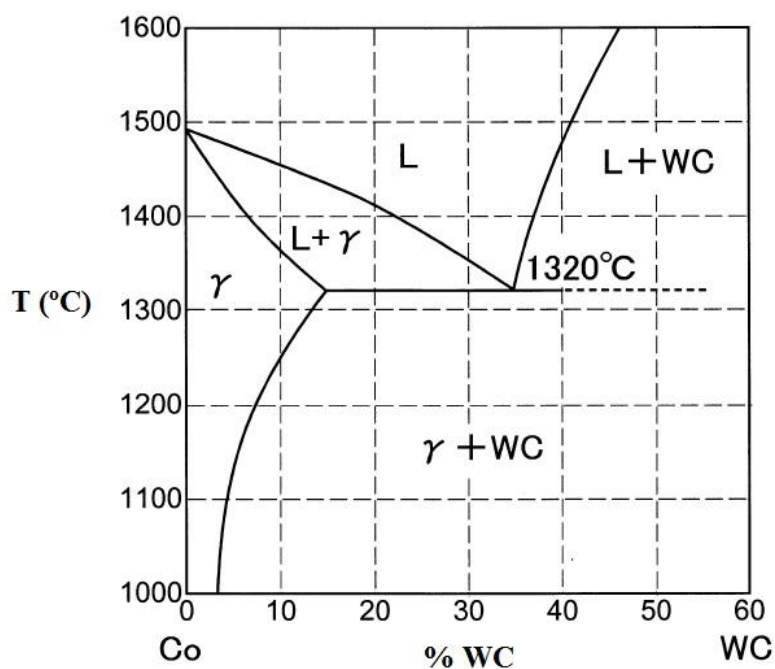


Figura 4: Diagrama de fases pseudo binário WC – Co. ^[9]

O processo de sinterização inicia-se com a eliminação da porosidade com aproximação das partículas ocorrendo retração do material ^[3]. Durante o aquecimento até à temperatura eutética (1320 °C) ^[9], ocorre densificação no estado sólido. Nesta fase ocorre movimentação de matéria de zonas de elevado potencial químico para zonas de menor potencial, formando-se colos entre as partículas de Co e iniciando-se o processo de densificação ^[3]. Quando se atinge a temperatura eutética inicia-se a sinterização em presença de fase líquida, até temperaturas no intervalo de temperaturas 1350-1640 °C ^[10], dependendo do teor de cobalto, como se pode constatar na Tabela II.

Tabela II: Temperatura de sinterização para diferentes composições de metal duro. ^[10]

Grau (% Co em peso)	Temperatura de sinterização (°C)
WC – 6 Co	1540
WC – 11 Co	1460
WC – 20 Co	1400
WC – 30 Co	1350

A sinterização na presença de Co líquido, inicia-se com o rearranjo das partículas de WC. Durante esta etapa, e devido à excelente molhabilidade do Co nos grãos de WC, a fase líquida infiltra-se pelos espaços intergranulares. Por efeito das forças capilares as partículas de menor dimensão deslocam-se para os poros ainda existentes ou movem-se em relação aos grãos adjacentes, eliminando a porosidade intergranular ^[11]. Após o rearranjo prevalece a solução-precipitação, onde ocorre o coalescimento dos grãos. Assim as partículas de WC de menor dimensão começam por dissolver-se no Co líquido e devido ao gradiente de concentração resultante ocorre difusão de material das partículas pequenas para as maiores, fazendo com que estas se tornem ainda maiores ^{[3][11]}. Na fase final da sinterização forma-se um esqueleto sólido e contínuo a toda a microestrutura do metal duro. Nesta fase já não ocorre rearranjo das partículas e a densidade máxima atingida depende do número e dimensão dos poros e dos gases que se encontram aí ocluídos. A força motriz do processo de sinterização é a redução da área superficial específica, a qual reduz a energia superficial total. ^[3]

Na empresa Durit, a densificação das peças pode ser feita por duas técnicas: sinterização em vácuo convencional (sintervac) ou por prensagem isostática a quente (sinter-HIP). Enquanto a sinterização convencional se dá com a câmara em vácuo, a sinter-HIP inicia-se em vácuo e posteriormente mantém a peça sob pressão isostática (cerca de 6 – 10 MPa) após se atingir a fase final da densificação, na qual já não existe porosidade aberta. No final obtém-se uma microestrutura homogênea e densa, como por exemplo é mostrada na Figura 2. ^{[7][12]}

As peças passam depois pelo controlo físico, onde as suas principais características dimensionais e microestruturais são comparadas com os valores desejados. As peças são posteriormente sujeitas a vários processos de acabamento como polimento, retificação ou embutimento, estando depois prontas para a embalagem final.

1.2.3. Propriedades mecânicas do metal duro

As propriedades mecânicas do metal duro mais importantes são a resistência mecânica, a tenacidade à fratura, a elevada dureza e a elevada resistência ao desgaste. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com o tamanho médio de grão e com a percentagem do ligante ^[7]. A dureza do metal duro aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão. Uma quantidade menor de Co favorece o aumento da dureza, mas tendo

que se garantir uma quantidade mínima de Co para que a sinterização com fase líquida seja assegurada ^[3]. A tenacidade à fratura, K_{IC} , aumenta com o aumento da quantidade de Co e do tamanho médio de grão. É também afetada pelo teor de carbono, pois o aumento da quantidade de carbono favorece a formação de grafite e uma diminuição favorece a formação da fase eta (η), ambas prejudiciais do ponto de vista mecânico. Na Tabela III é mostrada a variação das propriedades mecânicas do metal duro em função do tamanho médio de grão e da quantidade de cobalto.

Tabela III: Propriedades mecânicas típicas de diferentes graus de metal duro. ^[13]

Composição (% em massa)			
WC	97,0	90	80,0
Co	3,0	10	20,0
Propriedades			
Tamanho médio de grão, μm	0,4 - 1,5	1,2 - 2,8	4,3
Densidade, g/cm^3	15,25	14,50	13,55
Dureza, HV	1900	1625	1050
K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	8,5	10,8	14,5
Módulo de Young, GPa	673	580	490

1.3. Maquinação em verde

A maquinação de peças em verde ou pré-sinterizadas inicia-se com a modelação CAD (*Computer Aided Design*) e com a definição da estratégia de maquinação através da programação CAM (*Computer Aided Manufacturing*) para a máquina CNC (Comando Numérico Computorizado) ^[14]. Para cada peça existem várias formas de maquinação. Assim, a estratégia usada fica a cargo do operador, baseando-se na sua experiência para definir a solução que entender ser a melhor. Os pontos centrais a ter em conta são o tempo de maquinação, o desperdício de matéria-prima e o acabamento da superfície maquinada.

O processo de maquinação inicia-se com a escolha da estratégia de desbaste. Este é um ponto central na produção pois, dependendo da complexidade geométrica da peça, um mau desbaste pode danificar de forma permanente o bloco de metal duro que se está a

trabalhar. Como exemplo refira-se o caso de perfis com cantos redondos, nos quais é necessária uma entrada suave por parte da ferramenta na peça, pois um mau contacto pode remover material em excesso ou não fazer o perfil correto.

Em concordância com a escolha da ferramenta, deve definir-se também o percurso de desbaste, isto é, o movimento percorrido pela ferramenta sob a peça, que irá desbastar o bloco em verde. Dependendo do tipo de maquinação que se está a utilizar (desbaste, perfuração, etc) é necessário definir apropriadamente o incremento a dar à ferramenta, tendo em conta as tolerâncias dimensionais da peça. Um incremento demasiado elevado levará a pior acabamento superficial, enquanto um incremento demasiado pequeno levará a que o processo de maquinação seja mais demorado ^[14]. Também é necessário ter-se em consideração que, aquando do processo de perfuração, o material em excesso que é retirado à peça, tem de sair pelo local de entrada da broca. Se o material a remover for demasiado, será criada uma pressão elevada na parede do furo devido ao atrito exercido pela ferramenta. Um excesso de pressão pode criar fissuras não detetáveis a olho nu, mas que podem criar pontos de fratura durante a sinterização.

1.3.1. Ferramentas de furação

As ferramentas usadas nas máquinas CNC, brocas e fresas, podem ter variadas formas e dimensões. São geralmente ferramentas de metal duro revestidas electroliticamente com materiais mais duros, como carbonetos ou diamante. Este revestimento procura aumentar a capacidade de corte da ferramenta, bem como diminuir o atrito exercido pelo pó removido, minimizando possíveis fontes de aquecimento excessivo.

O processo para revestir as ferramentas com partículas de diamante consiste em colocá-las em eletrólito com sais de níquel. O níquel deposita-se na ferramenta criando uma ligação física entre as partículas de diamante, com tamanho de partícula entre 30 μm e 150 μm , depositadas e a ferramenta. Este processo demora várias horas e necessita da constante presença do trabalhador para a concentração de partículas de diamante, bem como para rodar a broca para revestir toda a superfície. Na Figura 5 é mostrado o exemplo de uma broca revestida na Durit e na Figura 6 é esquematizado o processo de revestimento eletrolítico. Os problemas detetados com este tipo de revestimento são a dificuldade em criar um revestimento homogéneo, a grande rugosidade, criando uma remoção deficiente de metal duro e arestas de corte com grande raio de curvatura. O incremento na

maquinação de metal duro dado às ferramentas com este tipo de revestimento é por isso muito baixo, pois a remoção de material ocorre por processos abrasivos das partículas do revestimento. Na Durit, os valores de incremento típicos das fresadores industriais com ferramentas revestidas electroliticamente são de 1,20 a 1,30 mm para perfuração e de 0,2 a 0,3 mm para desbaste com as ferramentas convencionais. Os valores típicos de velocidade de penetração encontram-se entre 60 e 100 mm/min. Os valores da velocidade de corte típicos para as ferramentas com este revestimento estão entre 46,5 m/min (4000 rpm, $d=3,7$ mm) e 83,7 m/min (7200 rpm, $d=3,7$ mm).



Figura 5: Exemplo de uma ferramenta convencional com revestimento eletrolítico.

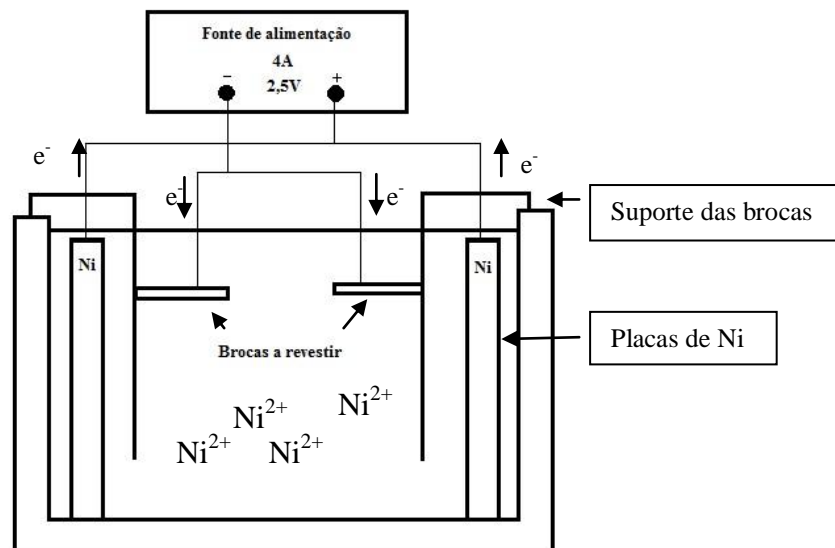


Figura 6: Esquema do processo eletrolítico de revestimento das brocas.

1.3.2. Ferramentas alternativas

A maquinação do WC em verde ou no estado de pré-sinterizado é um grande desafio, pois a alta dureza e elevada capacidade abrasiva tornam-se limitantes ao uso de ferramentas convencionais e não revestidas. Na Figura 7 faz-se a representação esquemática de uma broca, com a identificação das suas partes. As principais características das ferramentas de corte são o ângulo da ponta, o número de lâminas de corte e as dimensões geométricas (diâmetro e comprimento).

O revestimento surge como uma solução para as ferramentas, aumentando a resistência ao desgaste e o consequente aumento da vida útil da ferramenta, bem como melhorando o acabamento superficial ^[15]. Os revestimentos do tipo CVD e PVD (*Physical Vapour Deposition*) são finos, preservando o fio da aresta de corte da ferramenta e minimizando as forças de corte. Na Figura 8 é possível observar a diferença de acabamento superficial de um furo feito com uma ferramenta sem revestimento e um furo feito com uma ferramenta revestida com diamante CVD, num bloco de metal duro com 5,5% de Co.

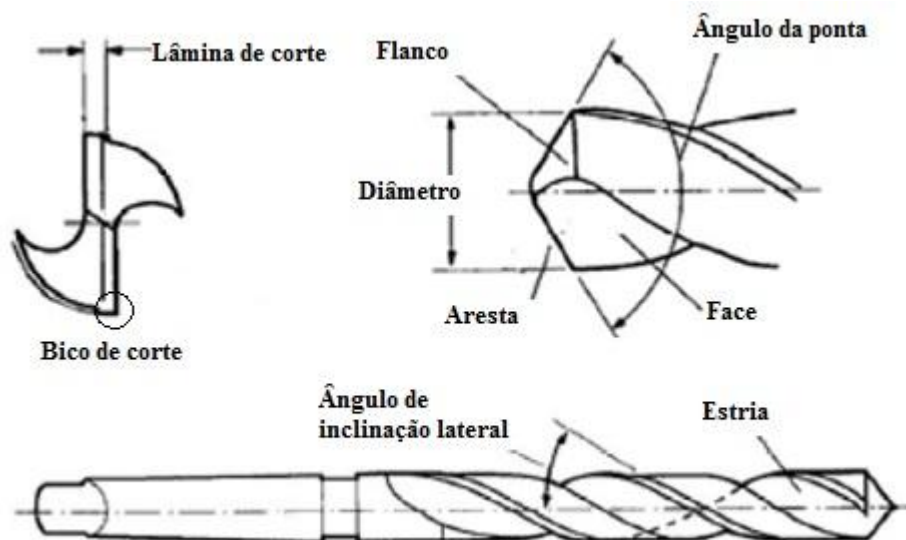


Figura 7: Esquema e principais partes de uma broca. ^[16]

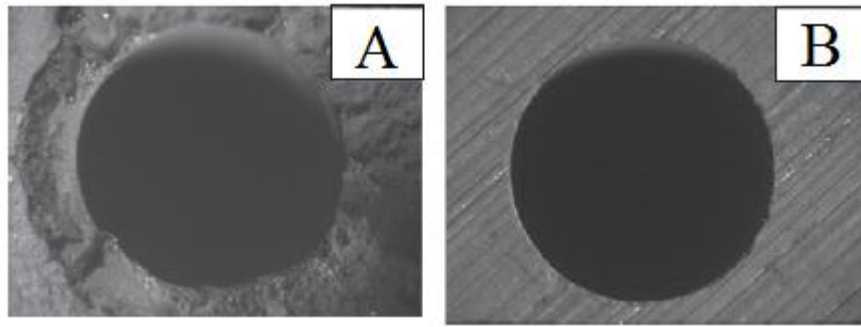


Figura 8: Micrografia da entrada de um furo em metal duro de uma broca sem revestimento (A) e com revestimento de diamante (B). ^[15]

F.A. Almeida et al. testaram ferramentas de metal duro revestidas com diamante nanocristalino (NCD) em maquinação de metal duro com 5,5% Co pré-sinterizado. Mantendo a velocidade de corte em 16,3 m/min (1400 rpm, $d=3,7$ mm), valores típicos nas brocas revestidas com diamante CVD, foi possível usar velocidades de penetração até 940 mm/min, sem danificar as arestas e bicos de corte e mantendo a integridade do furo. As ferramentas com este tipo de revestimento atingem forças axiais de 20 e 50 N para velocidades de penetração de 500 e 940 mm/min, respectivamente. Uma grande diferença para as brocas sem revestimento que atingem rapidamente os 20 N a uma baixa velocidade de penetração (20 mm/min). Também a força axial a que as ferramentas comerciais não revestidas são sujeitas com o aumento da profundidade do furo é muito mais elevada quando comparada com a ferramenta revestida com NCD. As primeiras atingem facilmente os 10 N a apenas 2 mm de profundidade, continuando sempre a aumentar, enquanto as brocas revestidas mantêm uma baixa força axial ao longo de toda a profundidade. A força axial aumenta com o aumento da velocidade de penetração, variando de uma forma quase proporcional. ^[15]

A vida útil de uma ferramenta revestida com diamante microcristalino (MCD) é muito superior à vida útil de uma ferramenta sem revestimento na maquinação de metal duro pré-sinterizado como demonstra Kanda et al. ^[17] Uma broca sem revestimento tem uma vida útil de 100 furos enquanto uma ferramenta revestida com MCD tem uma vida útil de 14000 furos, com 2 mm de profundidade, num ensaio feito a 1000 rpm e avanço de 0,01 mm/rev ^[17]. No mesmo trabalho foi testada a furação de placas poliméricas reforçadas com fibra de vidro, a 40000 rpm e avanço de 0,0125 mm/rev, mostrando que a broca sem revestimento tinha uma vida útil de 3000 furos e a ferramenta revestida com MCD passou

para 30000 furos com 3 mm de profundidade. Kanda et al. mostram ainda o aumento da vida útil de uma ferramenta com revestimento de MCD em ligas de alumínio. Para a liga A390 observou-se um aumento de vida útil de 160 para 8075 furos, com 20 mm de profundidade, maquinados a 2100 rpm e avanço de 0,2 mm/rev, e para a liga ADC12 um aumento de 20000 para 258000 furos, com 5 mm de profundidade, a 20000 rpm e avanço de 0,08 mm/rev ^[17]. Zhang et al., mostram que as brocas de metal duro revestidas com NCD, apresentam um desgaste na aresta de 30 µm após 200 furos em placas poliméricas reforçadas com fibra de carbono ^[18]. O mesmo desgaste da aresta de corte foi observado ao fim de 90 e 30 furos, para brocas revestidas com MCD e sem revestimento, respectivamente.

1.4. Revestimentos de diamante

As propriedades do diamante tornam-no no material ideal para muitas aplicações. Devido à sua estrutura tetragonal, representada na Figura 9, em que os átomos de carbono possuem hibridação sp^3 que confere ligações extremamente fortes, o diamante é, entre os materiais conhecidos, o que possui os maiores valores de dureza, densidade molar, condutividade térmica, velocidade de propagação do som e módulo de elasticidade, enquanto a compressibilidade volumétrica é a menor conhecida. Quimicamente inerte, o diamante não reage com ácidos, contudo, a altas temperaturas o diamante pode reagir com metais como tungstênio, titânio, tântalo ou zircônio para formar carbonetos. Outros metais como o ferro, cobalto, níquel e cromo podem dissolver o diamante a partir de temperaturas de 950 K. ^[19]

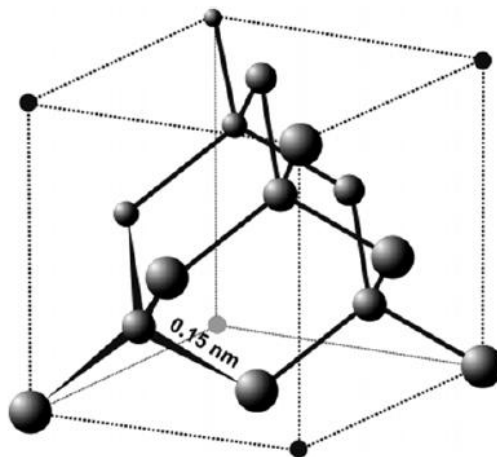


Figura 9: Estrutura tetragonal do diamante. ^[20]

Apesar de todas estas características, o diamante natural só é usado em pedras preciosas ou como abrasivo em ferramentas de desbaste. Para aplicações de engenharia foi desenvolvido o diamante artificial obtido por alta pressão e alta temperatura ou por deposição química em fase vapor. Com esta última técnica é possível produzir diamante em forma de filmes ou revestimentos, sob variados tipos de substrato e diferentes formas geométricas, com a possibilidade de controlar características microestruturais como o tamanho de grão ^[20]. A excelente resistência ao desgaste do diamante, torna as ferramentas revestidas com diamante a melhor solução para maquinar peças metálicas não-ferrosas. Este tipo de ferramentas permite produzir peças com alta precisão dimensional e excelente acabamento superficial, devido à pequena espessura do revestimento que assegura o reduzido raio de curvatura da aresta de corte.

1.4.1. Deposição química em fase vapor

Para produzir diamante CVD é necessária uma fase gasosa, na qual pelo menos um dos gases tenha carbono na sua composição. Entre as técnicas mais utilizadas de deposição química em fase vapor estão os reatores de micro-ondas (MWCVD), de chama (FCVD) e de filamento quente (HFCVD), diferenciando-se entre eles pelo método de ativação da reação dos gases. Neste projeto utilizar-se-á o HFCVD. A Figura 10 ilustra esquematicamente um reator HFCVD.

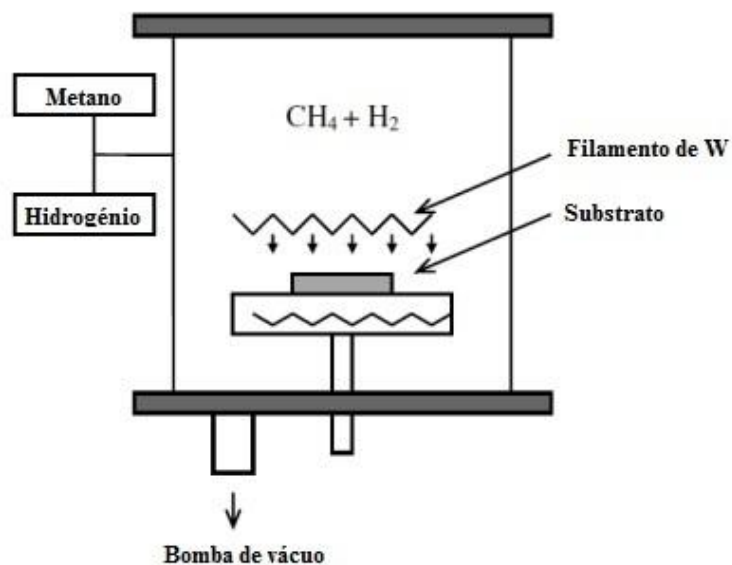


Figura 10: Representação esquemática de um reator HFCVD. ^[21]

No método HFCVD a ativação da dissociação dos gases precursores utilizados, geralmente H_2 e CH_4 , dá-se nos filamentos de W aquecidos por passagem de corrente elétrica, como representado na Figura 11. Os filamentos ficam incandescentes aquecendo a mistura de gases a uma temperatura suficientemente alta (cerca de $2200\text{ }^{\circ}C$) que permite a decomposição de H_2 molecular em H atômico. Devido aos choques e interações entre as moléculas de gases formam-se radicais de hidrocarbonetos como $\bullet CH_3$ e $\bullet CH_2$ que permitem a formação do filme de diamante por um mecanismo radicalar. Os radicais reagem com o substrato a revestir, promovendo o crescimento do filme de diamante, por mecanismos de adsorção e desorção ^[21]. Outra função do H atômico é o controlo da reação para que a formação do filme ocorra por hibridação sp^3 . Foi demonstrado que durante a deposição, os radicais de H reagem cerca de 500 vezes de forma mais rápida com a estrutura de hibridação sp^2 , do que com a estrutura sp^3 , removendo a grafite durante a deposição e promovendo a formação contínua de diamante. ^[22]

A taxa de crescimento aumenta com a quantidade de espécies ativas perto do substrato. Assim o fluxo de gases e a razão entre eles são aspetos fundamentais na formação de filmes de diamante ^{[20] [21]}. Outro fator importante é a temperatura de substrato. O aquecimento do substrato é feito pelos filamentos de W, por radiação e convecção do gás quente, ou por aquecimento independente do substrato. Maiores temperaturas de substrato levam à deposição de filmes de diamante com maior qualidade ^[23] e com melhor adesão ^[24]. Antes de iniciar a deposição os filamentos são aquecidos com a passagem de corrente na presença da mistura de gases. Assim ocorre a carburização dos filamentos de W em WC o que diminui a possibilidade de contaminação do substrato com carbonetos metálicos provenientes dos filamentos e leva a que, durante o processo de deposição, o carbono presente na atmosfera seja consumido apenas para formar o filme de diamante sobre o substrato.

As características de funcionamento do HFCVD são compatíveis com o filme de diamante pretendido para o revestimento. O facto de ser adequado para substratos com geometria 3D complexa permite que as ferramentas mantenham o raio de curvatura do fio da aresta de corte. Também é facilmente escalonável para permitir revestir várias ferramentas em cada deposição. ^[15]

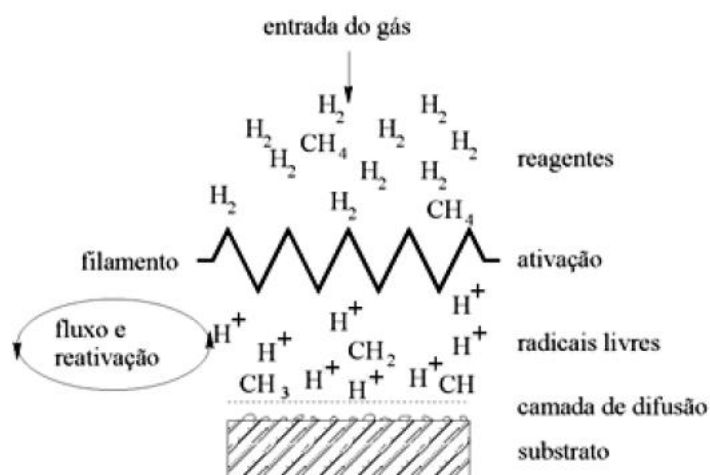


Figura 11: Representação do método de ativação e deposição da técnica HFCVD. [25]

1.4.2. Nucleação e crescimento

A nucleação é um ponto essencial para garantir um revestimento total e homogêneo do substrato. A homogeneidade do filme de diamante depende da densidade de pontos de nucleação que leva ao coalescimento dos grãos, permitindo um filme homogêneo e denso. No crescimento de filmes de NCD o diamante cresce por nucleação secundária, levando a que as cristalites não cresçam com o aumento da espessura do filme. Já para revestimentos de MCD ocorre uma rápida formação do filme de diamante levando depois a um crescimento do tamanho de grão, aumentando o tamanho da cristalite com o aumento da espessura do filme [26]. Para a formação de filmes de NCD é necessário aumentar a razão de gases precursores, CH₄/H₂, pois favorece-se a nucleação secundária do diamante, [27] inibindo o crescimento da cristalite, e prevalecendo a formação contínua do filme de diamante através de re-nucleações sucessivas. Tem de se ter em conta que o excessivo aumento da razão de gases pode levar à formação de grafite [28]. Na composição do fluxo de gases, para o crescimento de NCD, podem ainda ser usados gases inertes como o árgon, que inibe o crescimento de grão do diamante e cria ainda mais pontos de nucleação. [29]

Para melhorar a taxa de nucleação, os substratos são sujeitos a um pré-tratamento superficial denominado riscagem, no qual o substrato é exposto a ultrassons numa suspensão de diamante. Ao riscar o substrato, a suspensão cria pontos de nucleação de crescimento de diamante durante a deposição, passando de uma densidade de nucleação de 10⁴ cm⁻², sem riscagem, para uma densidade de 10⁷-10⁸ cm⁻², quando riscado. [19]

1.4.3. Substratos de metal duro

Para se obter ferramentas revestidas de qualidade, o material base deve garantir dureza elevada, boa adesão ao filme, elevadas tensão de rutura e elasticidade e baixa expansão térmica (para limitar as tensões na interface).^[29] É necessário ter em consideração algumas características da maquinação na seleção do material da ferramenta tais como os tipos de materiais a maquinar, o uso/ausência de lubrificante, a temperatura, a carga aplicada e a velocidade de rotação e de movimento da ferramenta^[16]. O metal duro possui este conjunto de características sendo um dos materiais mais utilizados para produzir ferramentas revestidas com diamante CVD.

O cobalto presente no metal duro dificulta a adesão do diamante ao substrato, pois favorece a formação de grafite, catalisando as ligações sp^2 em detrimento das ligações sp^3 , características do diamante, enfraquecendo assim a adesão do filme à ferramenta. Quanto maior for a quantidade de Co maior será a resistência a uma boa adesão do filme de diamante^[30]. Para além disto, a difusividade e solubilidade do carbono no cobalto retardam a nucleação do diamante, pelo que é necessário remover o cobalto superficial ou utilizar barreiras de difusão.^[30]

Também a rugosidade superficial do substrato contribui para a adesão do filme de diamante ao substrato. O aumento da rugosidade superficial do substrato aumenta a força de adesão do filme devido à ancoragem mecânica do filme nas rugosidades.^[31]

Para facilitar a adesão do filme de diamante ao substrato, são usualmente feitos alguns tratamentos superficiais antes de iniciar a deposição. O ataque com solução de Murakami à microestrutura do WC-Co, com dissolução do WC, aumenta a rugosidade superficial e revela a rede do Co, que em seguida será removido pela água-régia. No ataque por água-régia é necessário controlar a profundidade e uniformidade do ataque, pois uma remoção excessiva de Co leva à perda de ductilidade na superfície do substrato fragilizando o material.^{[32][33]}

Devido ao coeficiente de expansão térmica de alguns carbonetos, como TiC e TaC, ser superior ao coeficiente de expansão térmica do diamante, a sua presença dificulta também a adesão do filme ao substrato.^[34] As tensões térmicas geradas na interface podem levar à delaminação do filme de diamante.^[35] A formação de tensões térmicas extrínsecas durante a deposição do revestimento diminuem algumas propriedades mecânicas tais como a resistência à fadiga, a adesão do filme ou a tensão de rutura, se existir uma grande

diferença de coeficientes de expansão térmica. Este aspeto torna-se fulcral durante o arrefecimento do substrato depois de exposto à deposição. É necessária a utilização de baixas taxas de arrefecimento para diminuir as tensões térmicas formadas. Na Figura 12 esquematiza-se a formação de tensões térmicas compressivas na interface do diamante com o WC-Co durante o arrefecimento, devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica entre os dois materiais: diamante CVD de $\alpha_{\text{CVD}} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, e o do metal duro com 6% Co, $\text{WC-Co}_s = 5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.^[36]

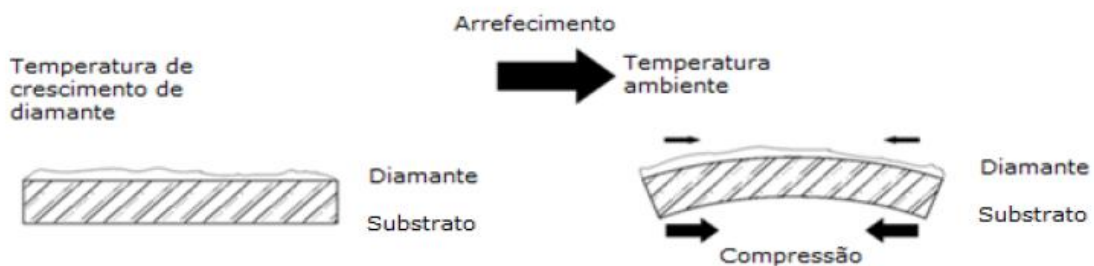


Figura 12: Representação esquemática da formação de tensões térmicas na interface diamante / WC-Co.^[25]

1.4.4. Diamante micro e nanocristalino

O diamante produzido pelo método CVD pode ter cristais com uma gama alargada de tamanhos. Variando a razão de gases CH_4/H_2 , a pressão de deposição, a temperatura de substrato e a temperatura de filamento, o tamanho médio de grão do filme de diamante modifica-se podendo ter tamanhos da ordem dos nanómetros até grãos com vários micrómetros de tamanho.

Nos filmes de diamante microcristalino (MCD) os cristais de diamante são maiores, o que leva a uma maior rugosidade da superfície. Devido a essa rugosidade, a precisão de corte da ferramenta revestida será menor e o desgaste do revestimento tenderá a ser maior, levando a uma diminuição do tempo de vida útil da ferramenta^[37]. Os filmes de MCD são obtidos com baixas concentrações de CH_4 no fluxo de gases, com valores típicos entre 1 e 2 %. A temperatura dos filamentos de W, durante uma deposição de MCD, são geralmente entre 2100 °C e 2300 °C.^[32]

Nos filmes de diamante nanocristalino (NCD) a rugosidade é diminuta, diminuindo assim o coeficiente de atrito no contacto com outros materiais, e melhorando as suas

propriedades tribológicas. No entanto, com um tamanho de grão variado (1 – 100 nm) ^[38] e com a presença de carbono amorfo ^[39], a dureza do filme de NCD é mais baixa que a do filme de MCD. Apesar da maior dificuldade de adesão do filme ao WC-Co, devido a tensões intrínsecas, o filme de NCD apresenta boa compatibilidade com substratos de WC-Co ^[39], característica fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Para a formação de NCD sobre brocas de WC-Co com 8 a 10% de Co, foram usadas concentrações de gases entre 2 e 4% CH₄ em H₂, e temperaturas de filamento entre 1950 °C e 2100 °C. ^[15]

1.5. Objetivos do trabalho

O processo de maquinação é uma das etapas fundamentais na produção de peças de metal duro. Esta etapa dá-se com o metal duro no estado pré-sinterizado e é onde a peça é conformada até à sua forma final. Este processo pode ser muito demorado, pois as ferramentas convencionais não são adequadas para velocidades de penetração elevadas. O revestimento com diamante CVD surge como solução para este problema, esperando-se que o tempo de maquinação seja substancialmente reduzido, bem como se prevê uma melhoria no acabamento superficial dos furos devido à preservação da aresta de corte em filmes com alguns micrómetros de espessura.

O presente trabalho tem como primeiro objetivo a otimização dos parâmetros de deposição de filmes de diamante nano e microcristalino num reator HFCVD de grande dimensão. Para isso as condições de partida serão as usadas por Almeida et al. em [15]. Os parâmetros serão adaptados às medidas do novo reator e será estudado o seu efeito no revestimento de diamante sobre brocas de metal duro, fornecidas pela empresa Durit. A pressão de deposição, o número de filamentos, as temperaturas de substrato e de filamento e a razão de gases serão ajustadas para as condições de deposição de MCD e de NCD.

O segundo objetivo consiste em encontrar a melhor estratégia de maquinação de metal duro pré-sinterizado com as novas brocas revestidas com diamante CVD. A velocidade de penetração, a velocidade de corte, o avanço, o tipo de revestimento e o grau de metal duro a ser maquinado serão os aspetos fundamentais a ter em conta para definir quais as condições mais adequadas a adotar. Para isso serão feitos ensaios de resistência ao desgaste erosivo em blocos de diferentes graus de metal duro pré-sinterizado, para os ordenar por abrasividade e escolher os graus extremos da escala. Depois de revestidas as brocas em condições otimizadas, serão testadas várias estratégias de maquinação numa

fresadora industrial na empresa Durit, variando a velocidade de corte e a velocidade de penetração, numa gama alargada de valores de avanço. Para avaliação da maquinação serão adquiridos os dados das forças axiais e tangenciais a que as ferramentas são sujeitas. As ferramentas revestidas e as utilizadas na maquinação serão caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento, microscopia ótica e por espectroscopia Raman.

Espera-se que as brocas revestidas com diamante CVD, possam trabalhar com maiores velocidades de penetração o que levará a uma diminuição substancial do tempo de maquinação, garantindo todas as características da peça maquinada.

2.Materiais e métodos

2.1. Graus de metal duro pré-sinterizado

Os graus de metal duro pré-sinterizado apresentados na Tabela IV foram selecionados por serem os mais importantes na produção da Durit, não sendo apresentadas as quantidades de cada elemento por sigilo industrial. Após serem submetidos aos ensaios de resistência ao desgaste erosivo, serão escolhidos para os testes de furação, graus com elevada e baixa taxa de erosão. As amostras foram pré-sinterizadas a uma temperatura de 700 °C, durante 10 horas, com 1 hora no patamar de temperatura máxima, sob vácuo.

Tabela IV: Graus de metal duro sujeitos aos testes de desgaste erosivo.

Graus	WC (µm)	Composição ligante
MD1	0,8	Co
MD1NC	0,8	Co, Ni, Cr ₃ C ₂
MD2NC	0,8	Ni, Cr ₃ C ₂
MD2	1,2	Co
MD3	2,5	Co
MD4	6	Co

2.2. Testes de resistência ao desgaste erosivo

Os ensaios foram conduzidos numa máquina de testes de erosão desenvolvida no grupo de investigação do DEMaC, Figura 13. Durante este teste, partículas do material abrasivo são aceleradas pneumáticamente e o impacto destas nos provetes leva a uma remoção de material. Pretende-se com estes ensaios relacionar a taxa de erosão de cada grau de metal duro pré-sinterizado com a sua dureza. Quanto menor for a taxa de erosão maior será a dureza do grau de metal duro pré-sinterizado. Os parâmetros usados durante os ensaios foram os seguintes:

- Material abrasivo: SiC
- Granulometria: 150 µm
- Ângulo de ataque: 90 °
- Massa de material abrasivo: 4,6 g.min⁻¹
- Pressão: 1,6 Bar
- Tempo: 30 s
- Velocidade do ar: 100 km.h⁻¹

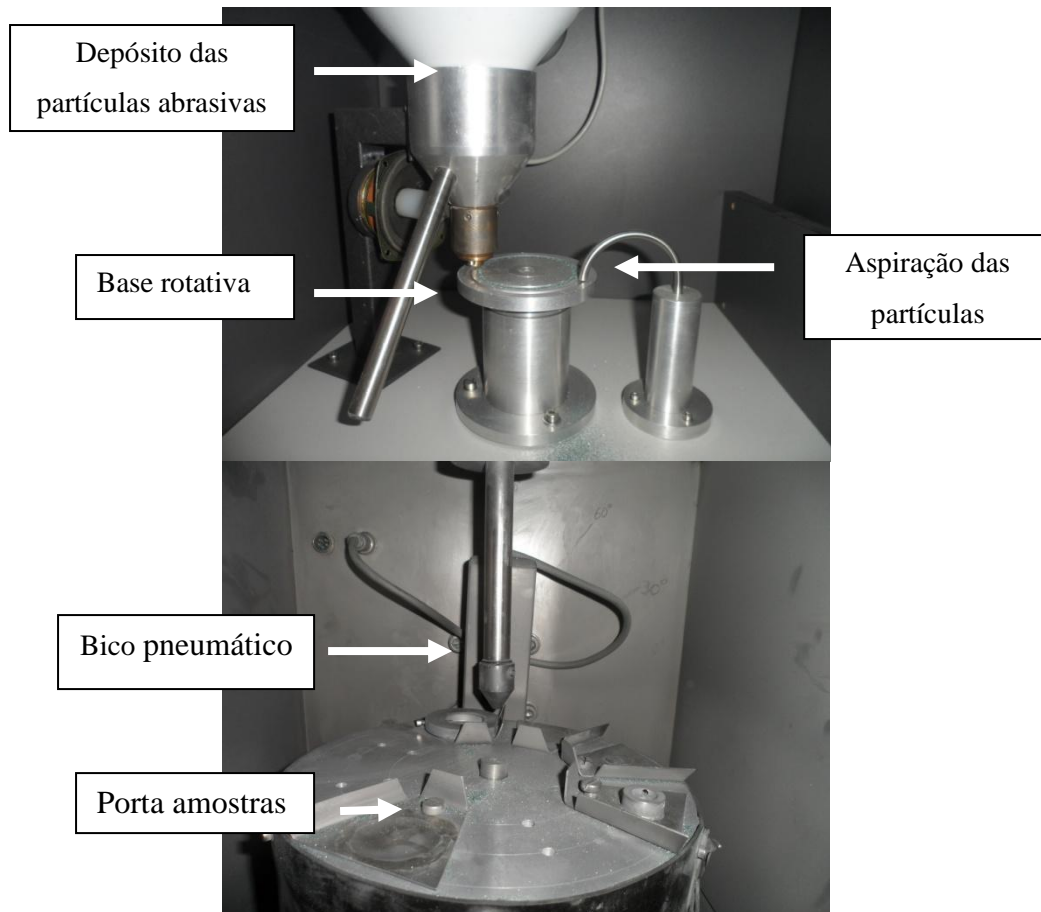


Figura 13: Máquina de testes de erosão desenvolvida pelo grupo de investigação do DEMaC.

2.3. Brocas de WC-Co

As brocas usadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa Durit e são da marca HAM. Na Figura 14 está ilustrado um esquema das mesmas.

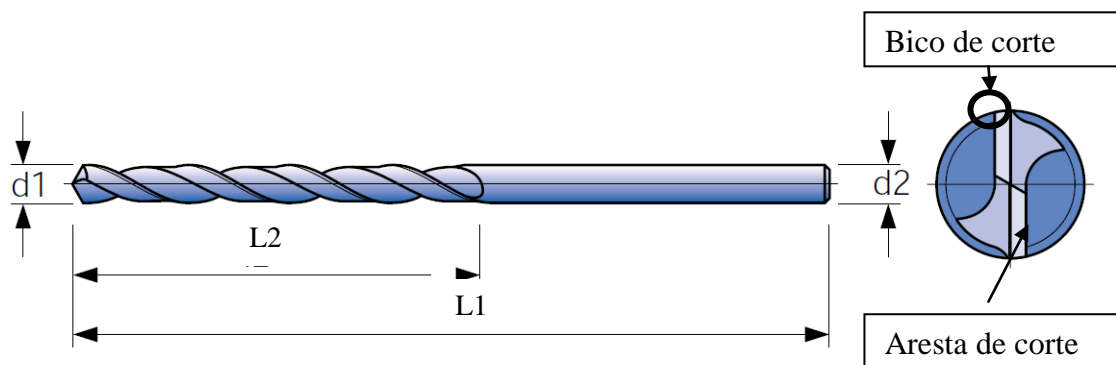


Figura 14: Esquema ilustrativo das brocas usadas no trabalho. ^[40]

As brocas usadas, HAM 310, são do tipo N, de forma cilíndrica e de corte para o lado direito. A broca é de duas lâminas, com ângulo de ponta de 120 ° e ângulo de inclinação lateral de 30 °. A sua composição é de metal duro com 8-10% de Co e com tamanho médio de grão de 1 µm. As dimensões das brocas usadas para os testes são $d_1=d_2=3,7$ mm ($L_1=70$ mm e $L_2=39$ mm).^[40]

2.4. Tratamentos de superfície das brocas

As brocas foram sujeitas a tratamentos de superfície antes da deposição de diamante CVD: atacadas com reagente de Murakami e por água-régia, para aumentar a micro-rugosidade e remover o Co superficial, respetivamente. Antes da deposição foram riscadas em suspensão de diamante, também em banho ultrassónico.

Para preparar a solução de Murakami é necessário dissolver 10 g de KOH e 10 g de ferricianeto de potássio em 100 ml de água destilada, sendo o ataque feito em banho ultrassónico durante 20 minutos. As brocas são depois lavadas com água destilada. Segue-se um tratamento numa solução de ácido clorídrico e nítrico, conhecida por água-régia. A solução é preparada na razão $HCl:HNO_3 - 3:1$ e é usada em banhos ultrassónicos durante 3 minutos, sendo as ferramentas depois limpas com água destilada.

As brocas são depois riscadas em suspensão de diamante (15 µm) durante 60 minutos em ultrassons. Durante esta fase as partículas de diamante riscam a superfície das brocas criando pontos de nucleação. No final da riscagem as brocas são limpas com etanol.

2.5. Deposição de filmes de diamante CVD

Os filmes de diamante foram produzidos num reator HFCVD, construído pelo grupo de investigação do DEMaC/CICECO, mostrado na Figura 15 (a). A temperatura dos filamentos é medida através de um pirómetro ótico colocado na zona frontal do reator, como se pode ver na Figura 15 (b). As brocas são colocadas numa posição vertical com os filamentos dispostos horizontalmente de ambos os lados das brocas, como ilustrado pela Figura 16. A entrada do CH_4 e H_2 é feita pelo topo do reator e é colocado um termopar junto das brocas para medição da temperatura do substrato.

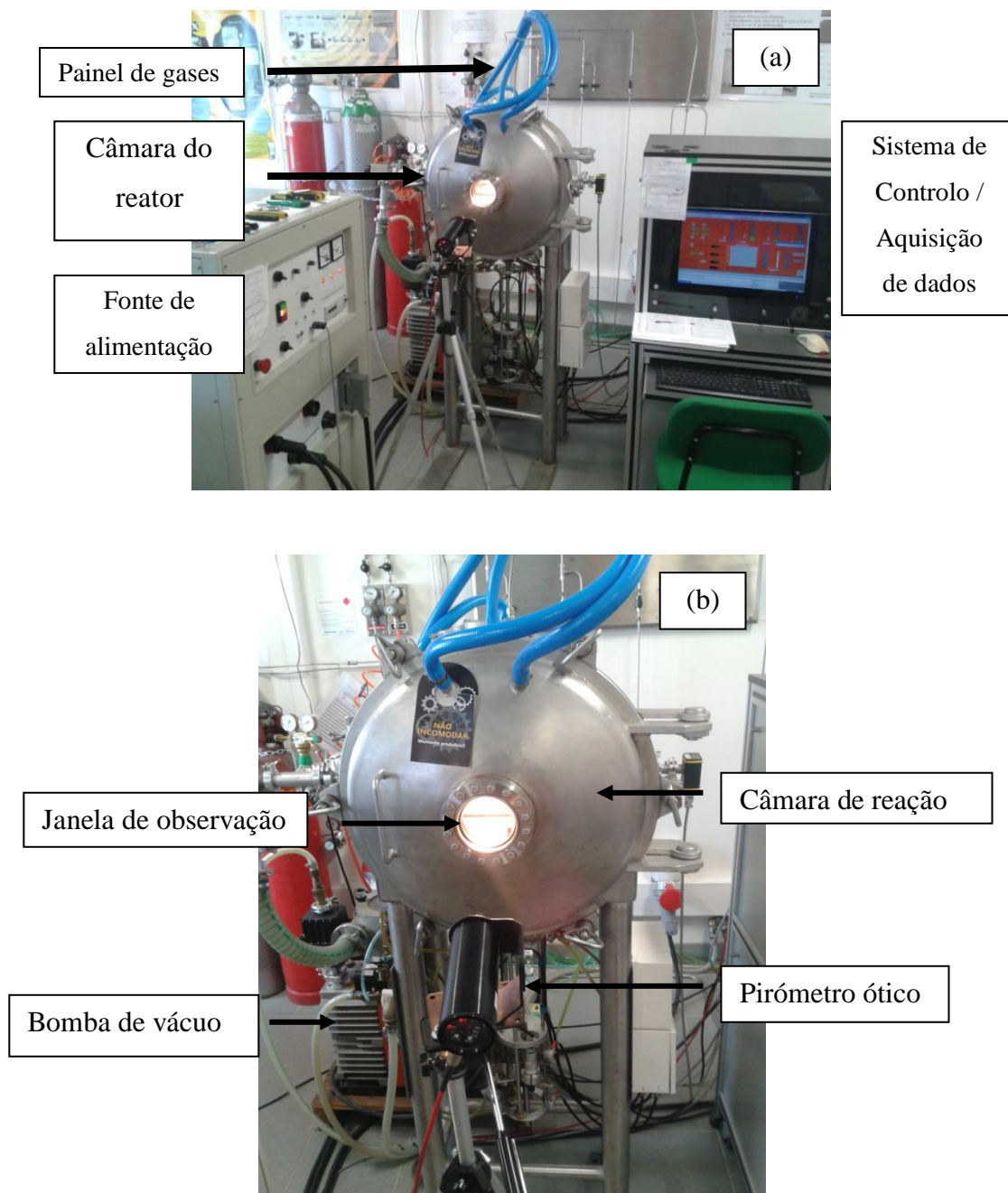


Figura 15: (a) Reator HFCVD e periféricos; (b) Detalhe da câmara do reator.

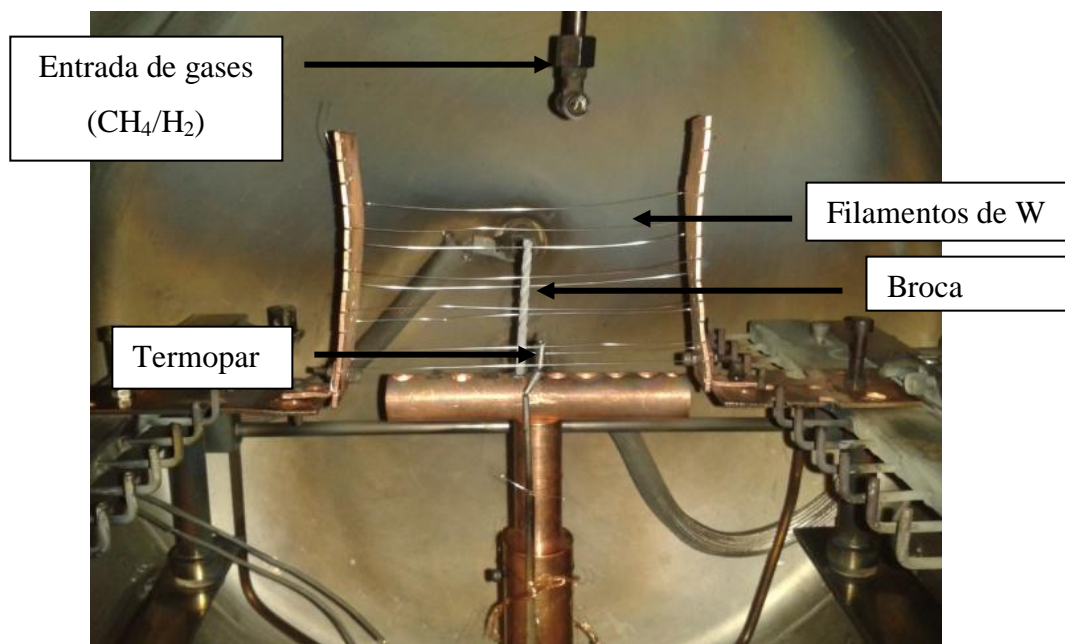


Figura 16: Interior da câmara de reação antes do início da deposição.

Os substratos usados foram brocas individuais de metal duro com 8 a 10% de Co, e por isso foi necessário adaptar o reator para colocar as amostras na posição vertical, ao contrário dos substratos até agora usados na posição horizontal planos. As condições iniciais do reator foram as usadas pelo grupo de investigação em trabalhos anteriores ^[15] para revestir brocas do mesmo tipo com NCD num reator de pequena dimensão. Condições como o número de filamentos, a pressão, o fluxo e razão de gases, a temperatura de filamento e de substrato foram variadas até se atingirem as condições consideradas ideais para revestir brocas com NCD, Tabela V, e MCD, Tabela VI, onde T_s é a temperatura de substrato, T_f é a temperatura de filamento e I/fil é a intensidade de corrente por filamento. Em cada ensaio foi usada apenas uma broca no porta substratos. Para todos os testes o pré-tratamento superficial foi idêntico, tal como o tempo de deposição e o tempo de arrefecimento de 6 h e 1 h, respetivamente. Ao longo deste período foram também revestidas 51 ferramentas para uso fabril na empresa Durit.

2. Materiais e métodos

Tabela V: Condições de deposição de NCD testadas no reator HFCVD.

Broca	Nº de filamentos de W ($\phi=0,3\text{mm}$)	Pressão (mbar)	Fluxo gases (ml.min^{-1})	Razão gases (CH_4/H_2)	Ts ($^{\circ}\text{C}$)	Tf ($^{\circ}\text{C}$)	I / fil (A)
1	14	25	1000	0,0204	-----	2025 ± 10	7,70
2	8	20	1000	0,0204	850 ± 5	2035 ± 20	8,25
3	8	20	1000	0,0204	800 ± 5	1990 ± 20	8,13
4	9	20	1000	0,0204	900 ± 5	2075 ± 20	8,88

Tabela VI: Condições de deposição de MCD testadas no reator HFCVD.

Broca	Nº de filamentos de W ($\phi=0,3\text{mm}$)	Pressão (mbar)	Fluxo gases (ml.min^{-1})	Razão gases (CH_4/H_2)	Ts ($^{\circ}\text{C}$)	Tf ($^{\circ}\text{C}$)	I / fil (A)
5	9	20	1000	0,0152	800 ± 5	1970 ± 20	7,78
6	9	20	1000	0,0152	850 ± 5	2030 ± 20	8,44
7	9	20	1000	0,0152	900 ± 5	2070 ± 20	8,78
8	9	20	1200	0,0076	900 ± 5	1980 ± 20	8,00

2.6. Caracterização das ferramentas antes e após revestimento

As brocas foram observadas e fotografadas num microscópio ótico, antes de qualquer tratamento. As imagens serviram para ver o estado das lâminas de corte, bem como o corpo das mesmas.

Depois das deposições as brocas foram todas fotografadas, com uma máquina Samsung-ST95 de 16 megapixéis, para uma primeira análise visual e comparação macroscópica entre as mesmas. As brocas foram então cortadas em secções e observadas no microscópio eletrónico de varrimento (SEM), Hitachi S4100. Observou-se a microestrutura, a sua homogeneidade e espessura do revestimento de diamante. Para isso foram observadas as zonas da lâmina de corte, bico de corte, representados anteriormente na Figura 14, e a zona da fratura, sensivelmente a meio da distância L2, Figura 14.

Foram ainda feitas análises de espectroscopia μ -Raman, usando o laser com comprimento de onda de 532 nm, Jobin Yvon (Horiba) HR800.

Antes dos ensaios de furação as brocas foram observadas e fotografadas em lupa, da marca NIKON. Depois dos testes foram fotografadas nas mesmas condições e observadas posteriormente no microscópio eletrónico de varrimento.

2.7. Ensaios de furação

Os ensaios de furação foram feitos na empresa Durit, usando fresadoras industriais. Foram testados revestimentos obtidos por HFCVD e também uma broca revestida electroliticamente com diamante. As ferramentas foram submetidas aos ensaios em blocos com dois graus de metal duro pré-sinterizado diferentes (MD2NC e MD4) com as dimensões 100 x 80 x 40 mm.

A furação foi dividida em etapas para melhor extração do pó, técnica usual devido à grande profundidade do furo (35 mm). No caso das brocas revestidas por CVD foi feito em duas etapas, ao contrário das ferramentas revestidas electroliticamente, para as quais o furo é feito em 16 e 25 etapas, dependendo da velocidade de penetração. Os parâmetros usados para as brocas revestidas electroliticamente são valores praticados na empresa Durit. A gama de parâmetros usados nos ensaios de furação são apresentados na Tabela VII. Devido à produção normal da fábrica, os ensaios foram feitos em fresadoras industriais distintas e as velocidades de rotação foram medidas com um dispositivo manual para cada uma delas.

2. Materiais e métodos

Tabela VII: Parâmetros de maquinação utilizados nos ensaios.

Tipo de revestimento	Velocidade de rotação (rpm)	Velocidade de penetração (mm/min)	Profundidade do furo (mm)
MCD	910 a 7506	43 a 525	35 (2 x 17,50)
Eletrolítico	5648	60 a 93,75	20 (16 x 1,25)
			20 (25 x 0,80)

Pela equação 1, onde D é o diâmetro da broca e n a velocidade de rotação em RPM, é possível calcular a velocidade de corte, em m/min, no bico de corte da ferramenta. Relacionando a velocidade de rotação com a velocidade de penetração, equação 2, é possível determinar o avanço em micrómetros por revolução para cada ensaio, apresentados na Tabela VIII e na Tabela IX, sendo que nem todas as combinações foram testadas.

$$v = \frac{\pi \times D \times n}{1000} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\text{Avanço} = \frac{\text{Velocidade de penetração}}{\text{Velocidade de rotação}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2})$$

Tabela VIII: Relação entre as velocidades de rotação, velocidade de corte e avanço para as diferentes velocidades de penetração, usadas na furação do MD2NC pré-sinterizado.

Velocidade de rotação (RPM)	Velocidade de corte (m/min)	Velocidade de penetração (mm/min)				
		43	86	175	350	525
		Avanço (µm/revolução)				
1642	19,0	26	52	107	213	320
2295	26,6	19	37	76	153	229
2781	32,3	15	31	63	126	189
3278	38,0	13	26	53	107	160
4096	47,5	10	21	43	85	128
5648	65,5	8	15	31	62	93

Tabela IX: Relação entre as velocidades de rotação, velocidade de corte e avanço para as diferentes velocidades de penetração, usadas na furação do MD4 pré-sinterizado.

Velocidade de rotação (RPM)	Velocidade de corte (m/min)	Velocidade de penetração (mm/min)						
		43	86	175	350	525	700	875
		Avanço (µm/revolução)						
910	10,6	47	95	192	385	577	769	962
1285	14,9	33	67	136	272	409	545	681
1565	18,2	27	55	112	224	335	447	559
1845	21,4	23	47	95	190	285	379	474
2314	26,8	19	37	76	151	227	303	378
3727	43,2	12	23	47	94	141	188	235
5626	65,3	8	15	31	62	93	124	155
7506	87,1	6	11	23	47	70	93	117

Foi ainda feito um ensaio de 48 furos consecutivos, usando uma broca com revestimento MCD, com velocidade de corte de 46,4 m/min e velocidade de penetração de 525 mm/min, no bloco de MD2NC pré-sinterizado, e velocidade de penetração de 525 mm/min e velocidade de corte de 43,2 m/min no bloco de MD4 pré-sinterizado.

Em todos os ensaios foi acoplado um dinamômetro KISTLER de 2,5 kN ligado a um computador para medir e registrar as forças axiais, em tempo real, a que as ferramentas foram sujeitas durante cada ensaio, como é mostrado na Figura 17.

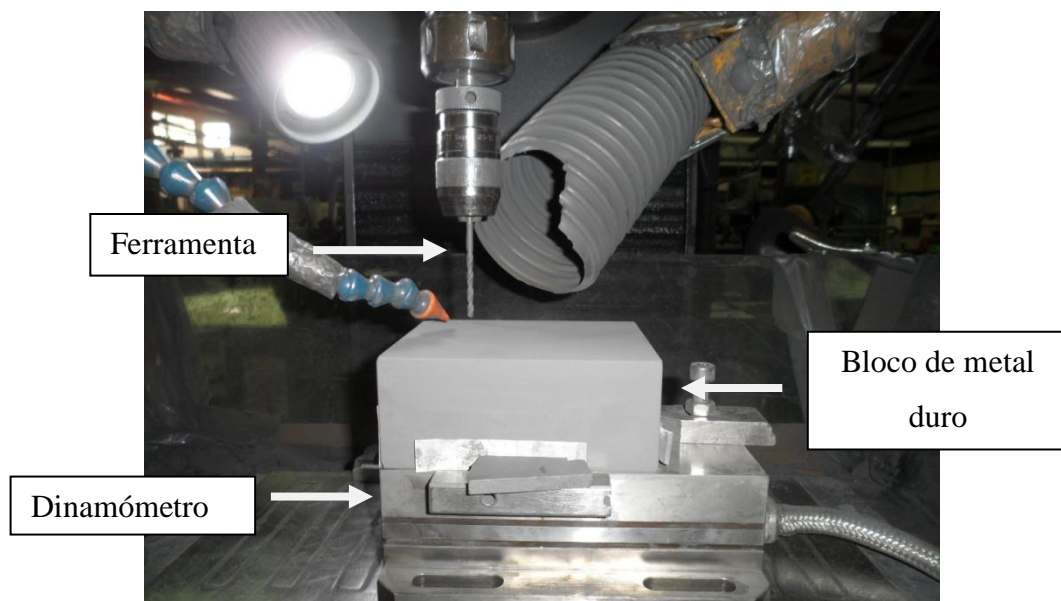


Figura 17: Posição do dinamômetro durante os ensaios de furação.

3.Resultados e discussão

3.1. Deposição de diamante em brocas de metal-duro

Um dos objetivos deste trabalho consiste na otimização das condições de deposição de filmes de diamante CVD em brocas de WC-Co, num reator de HFCVD de grande dimensão, construído pelo grupo no laboratório associado CICECO, e com um volume de câmara de reação de 50000 cm³.

As condições iniciais foram as já testadas por Almeida et al. [15], usando 2,5 kPa, 100 ml/min de fluxo de gases e 0,02 CH₄/H₂, para diamante nanocristalino. No entanto este trabalho foi realizado num reator com 5000 cm³ de volume da câmara. O reator do presente trabalho tem um volume de 50000 cm³ e por isso é necessário escalar os parâmetros para o novo reator. O tempo de residência de uma molécula de gás na câmara pode ser calculado por,

$$Tr = \frac{Kr \times P \times V}{Q} \quad (\text{eq. 2})$$

onde Tr é o tempo de residência em ms, Kr uma constante e igual a 0,592 Pa⁻¹, P é a pressão em Pa, V é o volume da câmara em cm³ e Q é o fluxo de gases em ml/min [41]. Como se pretende determinar qual o fluxo de gases necessário para o novo reator, mantendo o mesmo tempo de residência e a pressão, chega-se à igualdade,

$$\frac{V_{ini}}{Q_{ini}} = \frac{V_{fin}}{Q_{fin}} \quad (\text{eq. 3})$$

onde, V_{ini} e Q_{ini} são o volume e o fluxo no reator de 5000 cm³, V_{fin} é o volume da camara do novo reator (50000 cm³) e Q_{fin} é o fluxo de gases pretendido. Sabe-se que Q_{ini} = 100 ml/min, sendo por isso o valor pretendido de 1000 ml/min de fluxo de mistura de gases no novo reator.

As condições iniciais deste trabalho são apresentadas para a Broca 1 da Tabela V. Usaram-se 14 filamentos de W com 0,3 mm de diâmetro, pressão de 25 mbar, fluxo de 1000 ml/min e uma razão de gases precursores, CH₄/H₂, igual a 0,0204. A temperatura de substrato não foi registada neste ensaio e a temperatura de filamento manteve-se em 2025 ± 20 °C. Na Figura 18 é possível observar o aspeto macroscópico da Broca 1, sendo facilmente perceptível a presença de grafite em toda a broca. Este facto é comprovado na

Figura 19, onde é possível ver uma micrografia da aresta de corte da broca. Observa-se a existência de um revestimento mas que não tem a microestrutura típica dos revestimentos NCD ou MCD, facto comprovado pelo espectro Raman da Broca 1, representado na Figura 20, onde se observa um pico de grande intensidade a 1580 cm^{-1} , característico da fase grafítica do carbono.



Figura 18: Imagem macroscópica da Broca 1, com zona marcada de cor cinza escura.

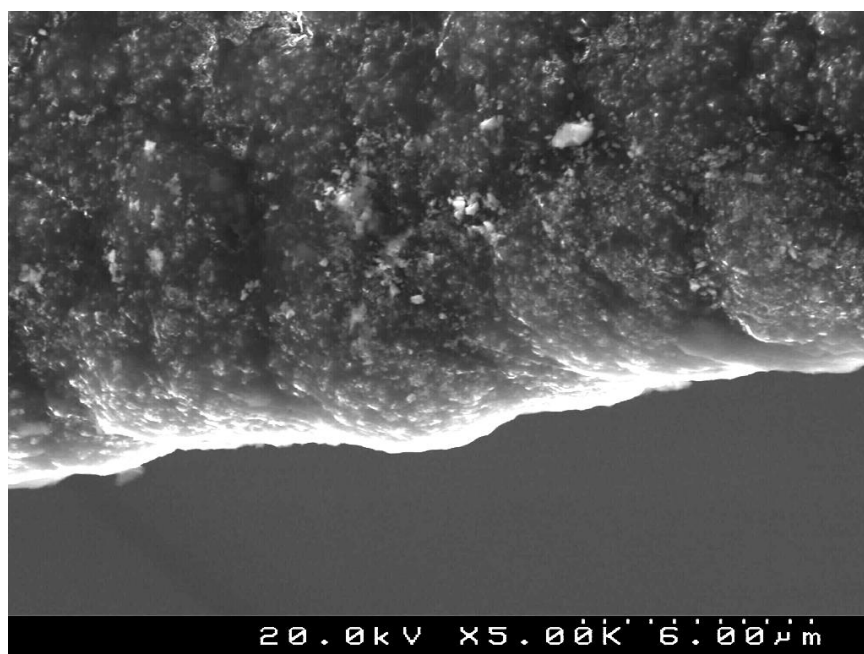


Figura 19: Micrografia obtida por SEM da aresta de corte da Broca 1.

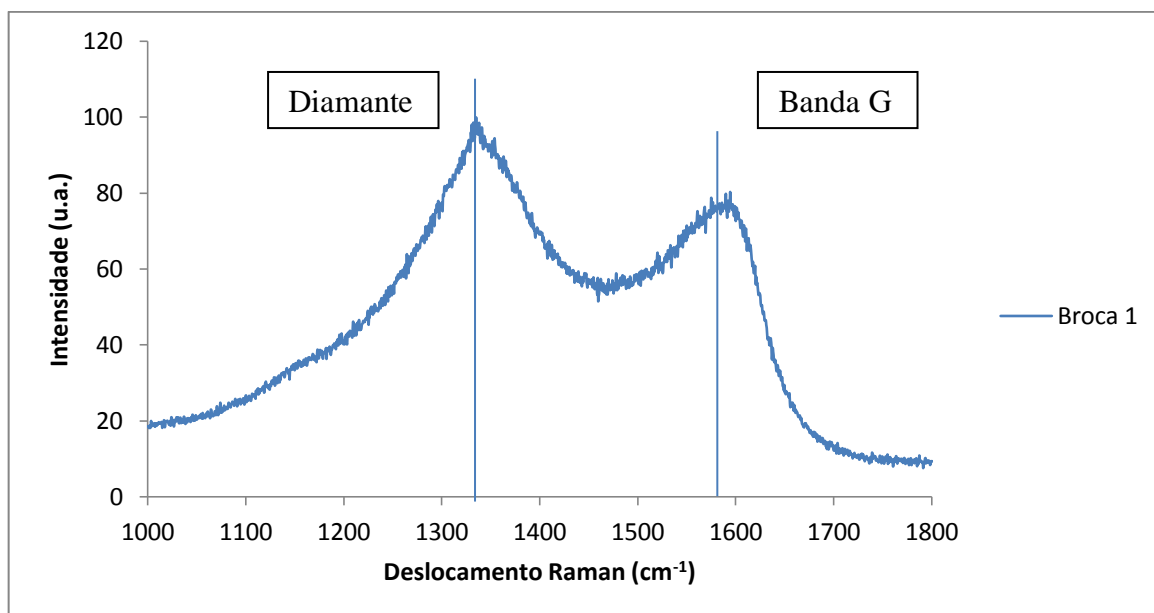


Figura 20: Espectro de μ -Raman da Broca 1.

O reator foi então alterado através da colocação de um termopar junto das brocas, o que permitiu medir a temperatura naquela região do reator. Esta modificação possibilitou que os testes fossem controlados pela temperatura do substrato e não apenas pela temperatura de filamento, evitando-se assim o aquecimento excessivo das brocas.

3.1.1. Deposição de diamante nanocristalino

Nas condições de deposição da Broca 2 da Tabela V foi mantida uma temperatura de substrato de 850 °C e temperatura de filamento de 2035 ± 20 °C ao longo da deposição. O número de filamentos foi reduzido de 14 para 8. Para a Broca 4 e seguintes, foi usado um filamento adicional na zona inferior do substrato, pois observou-se que o revestimento de diamante não era homogêneo na base da broca. Aumentando o espaçamento entre cada filamento foi, ainda assim, possível manter homogênea a temperatura ao longo do corpo da broca. Os filamentos são responsáveis pela dissociação das moléculas da mistura de gases e por isso o seu posicionamento é fundamental. No entanto esta modificação não provocou alterações significativas na microestrutura do revestimento, observando-se na Figura 21, um filme de diamante com maior homogeneidade, já típico de um revestimento com diamante nano ou sub-microcristalino. Esta redução do número de filamentos permite poupança de energia pois reduziu-se a corrente elétrica de cerca de 108 A para uma

corrente de cerca de 66 A. A temperatura de filamento aumentou cerca de 25 °C, pois apesar da redução de corrente elétrica total, a intensidade de corrente por filamento subiu de 7,7 A para 8,25 A. Acompanhando esta alteração, também a pressão dos gases foi diminuída passando de 25 para 20 mbar, permitindo aumentar a temperatura de filamento, condição determinante para um aumento da taxa de crescimento de diamante, mantendo a mesma corrente elétrica por filamento.

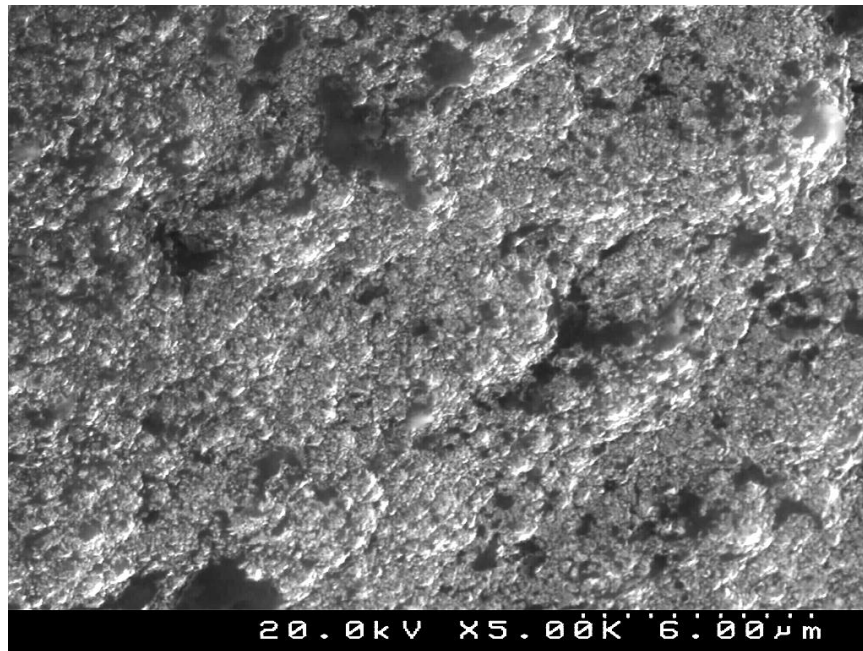


Figura 21: Micrografia do revestimento de NCD do topo da Broca 2 obtida por SEM.

Foi estudado o efeito da temperatura de substrato no revestimento de NCD. Para isso foram testadas 3 temperaturas de substrato: 800 °C, 850 °C e 900 °C, nos ensaios das Brocas 3, 2 e 4, respectivamente, com temperaturas de filamento de 1990, 2035 e 2075 ± 20 °C. Como se pode observar na Figura 22, não há diferenças microestruturais significativas para os três filmes de NCD, mas para a Broca 2 é menos evidente a microestrutura de NCD. Observa-se o aparecimento de maiores aglomerados de cristais para as temperaturas de substrato de 800 °C e 900 °C, ao contrário da temperatura de 850 °C onde os aglomerados têm um tamanho menor. A taxa de crescimento foi igual para as 3 temperaturas com um valor de 0,4 µm/h. Para temperaturas superiores a 900 °C e para um mesmo tempo de arrefecimento, a taxa de arrefecimento seria maior, o que causaria maiores tensões térmicas na interface entre o filme de diamante e a broca, podendo piorar a adesão do revestimento.

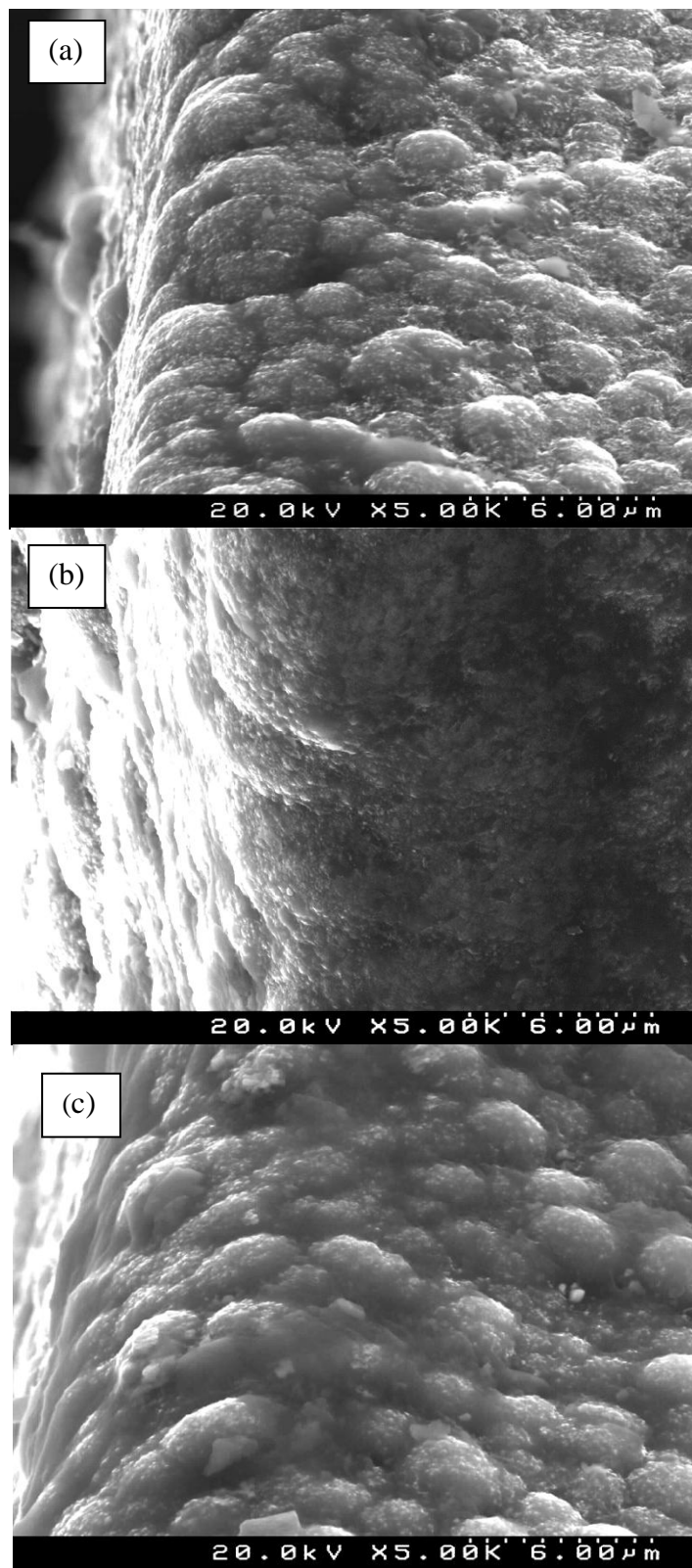


Figura 22: Micrografias obtidas por SEM da microestrutura do revestimento NCD na aresta da estria para temperaturas de substrato: (a) 800 °C, (b) 850 °C (c) 900 °C.

Os espectros de μ -Raman das Brocas 2, 3 e 4, apresentados na Figura 23 mostram o pico do transpoliacetileno (TPA) a cerca de 1150 cm^{-1} , da banda D a 1370 cm^{-1} e da banda G a 1550 cm^{-1} , nas Brocas 2 e 4, e a 1480 cm^{-1} , na Broca 3, característicos do espectro do diamante nanocristalino. O transpoliacetileno aparece nas fronteiras grão e na superfície do filme de diamante ^[42], sendo por isso mais intensa quando o tamanho de grão é menor. As bandas D e G características da fase grafite mostram a presença de carbono com hibridação sp^2 .

Os espectros das brocas 2, 3 e 4 apresentam o pico de diamante a $1338,60$, $1337,72$ e $1337,72\text{ cm}^{-1}$, respetivamente. Assim, pela equação 4, podemos calcular as tensões residuais (σ_{res}) através do desvio ($\Delta\nu$) do pico máximo de diamante ao pico máximo do diamante livre de tensões a 1332 cm^{-1} .

$$\sigma_{\text{res}} = -0,567 \times \Delta\nu \text{ [GPa]} \text{ (eq. 4)}^{[43]}$$

Assim as tensões residuais dos revestimentos de NCD das brocas 2, 3 e 4 são $-3,74$, $-3,24$ e $-3,24\text{ GPa}$, respetivamente. Estas tensões compressivas formam-se durante o arrefecimento devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do diamante ($\alpha_d = 2,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e do WC ($\alpha_s = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Quando a remoção do Co é deficiente, o coeficiente de expansão térmica do substrato é superior, o que provocará um aumento do valor, em absoluto, destas tensões. Seria de esperar maiores tensões para a Broca 4, revestida a maior temperatura de substrato, no entanto, para as temperaturas de substrato mais baixas, observa-se maior contribuição das fases não diamante presentes nas fronteiras grão levando à formação de tensões intrínsecas. ^[44]

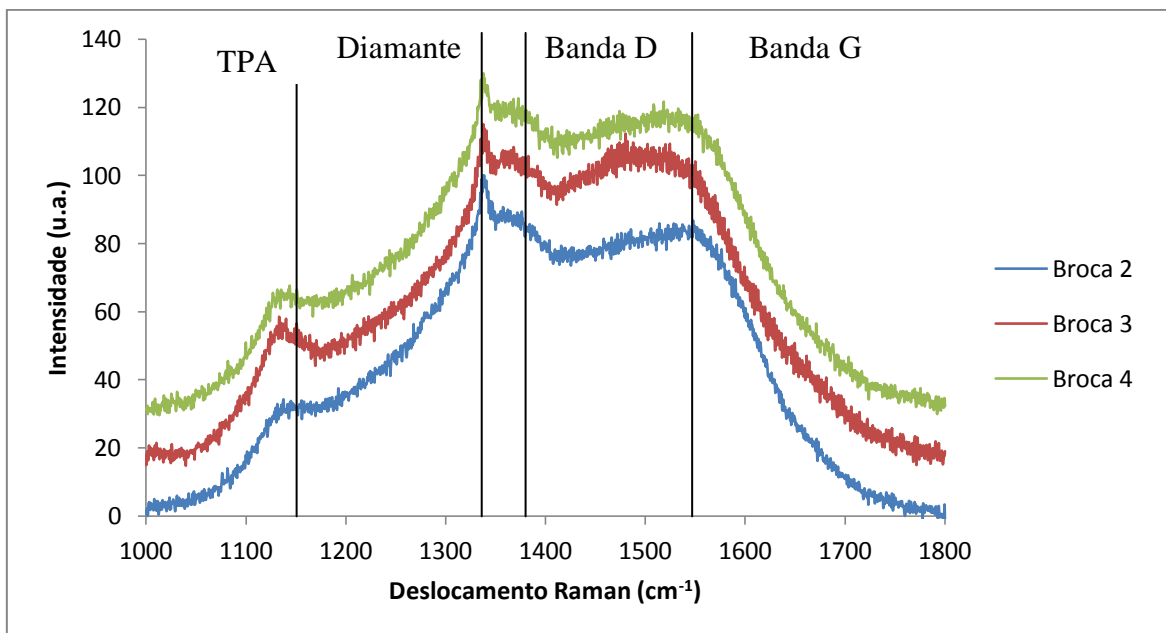


Figura 23: Espectros obtidos por μ -Raman das Brocas 2, 3 e 4, revestidas com NCD.

3.1.2. Deposição de diamante microcristalino

No sentido de se obter um revestimento de diamante microcristalino em brocas de WC-Co, reduziu-se a razão de gases precursores CH_4/H_2 , passando de uma razão de 0,0204 para 0,0152. A diminuição da razão de gases, para um mesmo fluxo, diminui a quantidade de espécies ativas na câmara do reator, aumentando a quantidade relativa de H_2 . A diminuição de radicais de hidrocarbonetos leva à diminuição da quantidade de novos pontos de nucleação, favorecendo a nucleação primária em detrimento da nucleação secundária. Assim o aumento da espessura do filme de diamante é acompanhado pelo crescimento do tamanho das cristalites, formando um filme de diamante microcristalino. A razão de 0,0152 foi usada nas Brocas 5, 6 e 7 (Tabela VI), para temperaturas de substrato de 800 °C, 850 °C e 900 °C, respectivamente. Observou-se um crescimento no tamanho de grão com o aumento da temperatura de substrato, não havendo aumento significativo da broca 6 para a broca 7. Esta modificação pode ser observada na Figura 24, onde se apresentam as microestruturas dos revestimentos de MCD no topo das brocas revestidas às temperaturas de substrato 800 °C, 850 °C, e 900 °C. Na aresta da Broca 7, o diamante apresenta formas piramidais, com tamanho de grão entre 1 e 3 μm . As taxas de crescimento do filme de MCD foram de 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$ para a temperatura de 800 °C e de 0,625 $\mu\text{m}/\text{h}$ para as temperaturas de 850 °C e 900 °C. Como a pressão de deposição foi igual em ambos os ensaios, este aumento na taxa de crescimento do filme de diamante em relação ao diamante nanocristalino pode ser explicada pelas maiores temperaturas de filamento e substrato. As temperaturas de filamento usadas foram de 1970 ± 20 °C, 2030 ± 20 °C e 2070 ± 20 °C, para as brocas 5, 6 e 7, respectivamente.

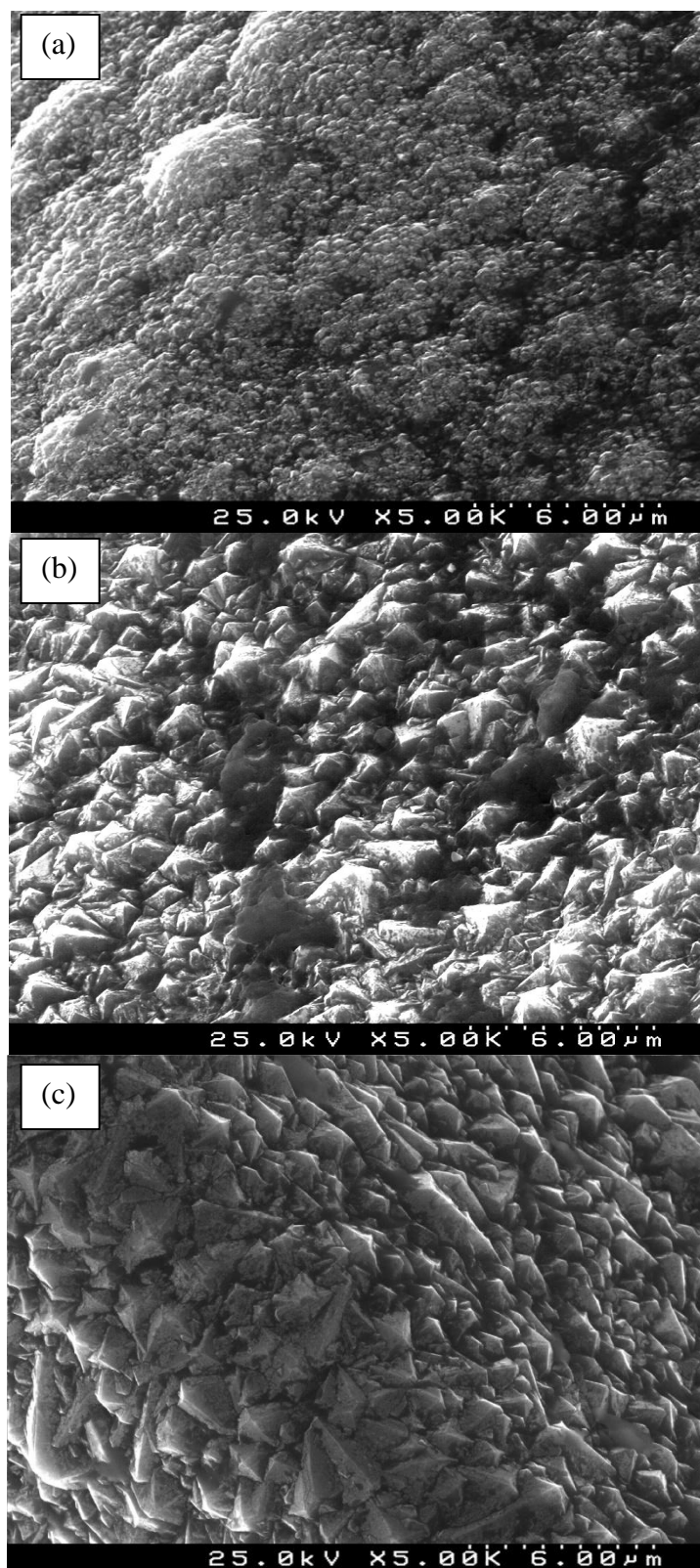


Figura 24: Micrografias obtidas por SEM dos revestimentos de MCD no topo da broca às temperaturas de substrato de (a) 800 °C, (b) 850 °C e (c) 900 °C.

Os espectros de μ -Raman das Brocas 5, 6 e 7 são apresentados na Figura 25. Ao contrário do que seria de esperar são mostrados picos de pequena intensidade a cerca de 1150 cm^{-1} (TPA), da banda D, na Broca 5 a cerca de 1380 cm^{-1} , e da banda D a 1520 cm^{-1} na Broca 5 e a 1550 cm^{-1} nas Brocas 6 e 7, característicos dos espectros de revestimentos de NCD. Apesar da maior intensidade relativa do pico de diamante relativamente aos revestimentos de NCD, Figura 23, há ainda aparecimento substancial no filme de MCD com fases gráficas.

Os picos de intensidade máxima dos espectros apresentam-se a $1337,72$, $1337,28$ e $1335,53\text{ cm}^{-1}$, para as Brocas 5, 6 e 7 respetivamente. Pela equação 4, calculam-se as tensões residuais de $-3,24$, $-2,99$ e $-2,00\text{ GPa}$, para as temperaturas de 800 , 850 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, respetivamente. Apesar da diferença das taxas de arrefecimento, de $13,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), o menor valor das tensões residuais para a maior temperatura de substrato pode dever-se a uma melhor ligação da diamante ao WC, com relaxação adicional de tensões devido à temperatura mais elevada, e sobretudo à menor quantidade de fases gráficas presentes na microestrutura do revestimento ^[44], como é possível ver pelo espectro de μ -Raman, na Figura 25.

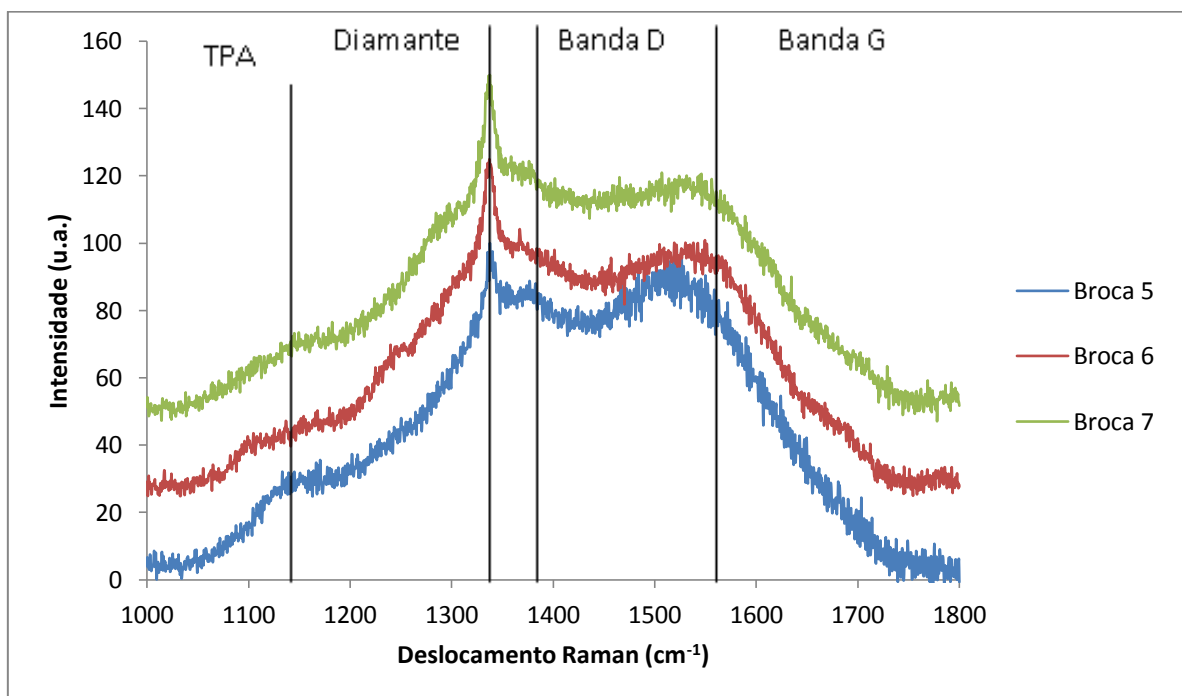


Figura 25: Espectros obtidos por μ -Raman das Brocas 5, 6 e 7, revestidas com MCD.

Na tentativa de diminuir a quantidade de fases gráficas, para a deposição na Broca 8, diminuiu-se ainda mais a razão de gases, passando-se para uma razão de 0,0076 de CH_4/H_2 . Na Figura 26, onde é apresentada uma micrografia desta ferramenta, é possível ver a ausência de revestimento, possivelmente devido à baixa concentração de radicais de hidrocarbonetos, essenciais ao crescimento do filme de diamante.

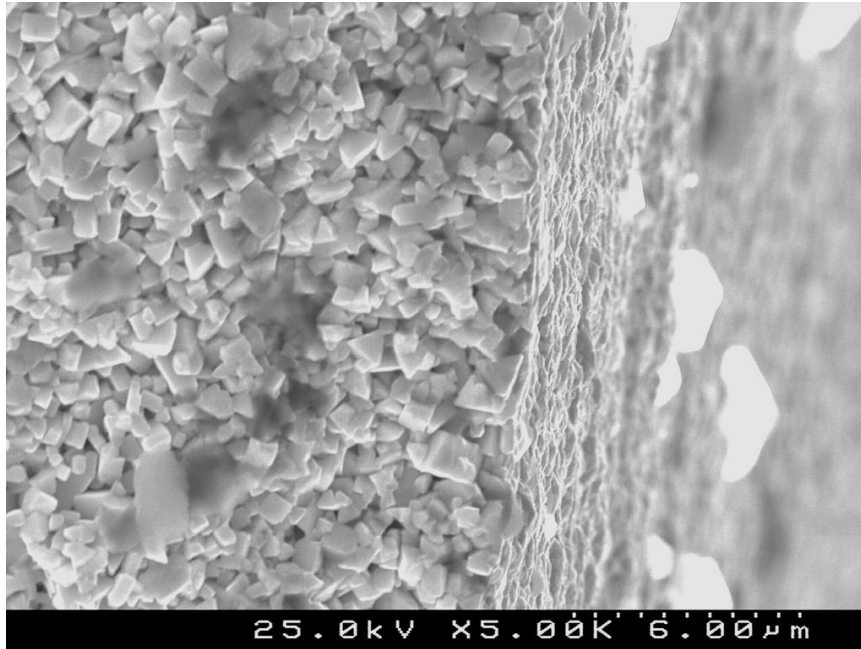


Figura 26: Micrografia da aresta da estria da Broca 9 obtida por SEM.

3.1.3. Análise comparativa de NCD e MCD

Os melhores resultados obtidos para os revestimentos de NCD e MCD, em brocas de WC-Co, são mostrados na Tabela X. Para o revestimento NCD, as condições foram obtidas para a Broca 4, enquanto para o revestimento de MCD as melhores condições foram obtidas para a Broca 7.

Tabela X: Melhores condições de deposição dos filmes de diamante CVD.

Revestimento	Nº de filamentos de W (0.3 mm)	Pressão (mbar)	Fluxo (ml/min)	Razão gases (CH ₄ /H ₂)	T _s (°C)	T _f (°C)
NCD	9	20	1000	0,0204	900 ± 5	2075 ± 20
MCD	9	20	1000	0,0152	900 ± 5	2070 ± 20

Na Figura 27 pode ser observado o aspeto visual macroscópico das Brocas 4 e 7, revestidas com NCD e MCD, respetivamente. É possível observar uma coloração homogénea ao longo de todo o corpo em ambas as brocas.

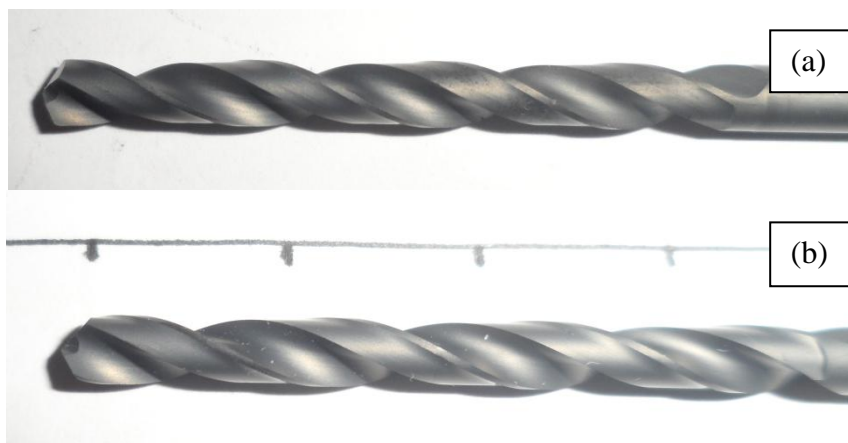


Figura 27: Fotografia macroscópica das brocas com 3,7 mm de diâmetro revestidas com (a) NCD e (b) MCD.

Na Figura 28 são mostradas micrografias dos revestimentos de NCD e MCD, das Brocas 4 e 7, respetivamente. É possível observar a diferença entre as espessuras dos filmes (a), onde o NCD tem uma espessura de cerca de 2 μm e o MCD tem cerca de 3,75 μm ; o aspeto geral nos bicos de corte das brocas (b), onde é possível observar a homogeneidade dos revestimentos; e a microestrutura no meio da aresta de corte, (c).

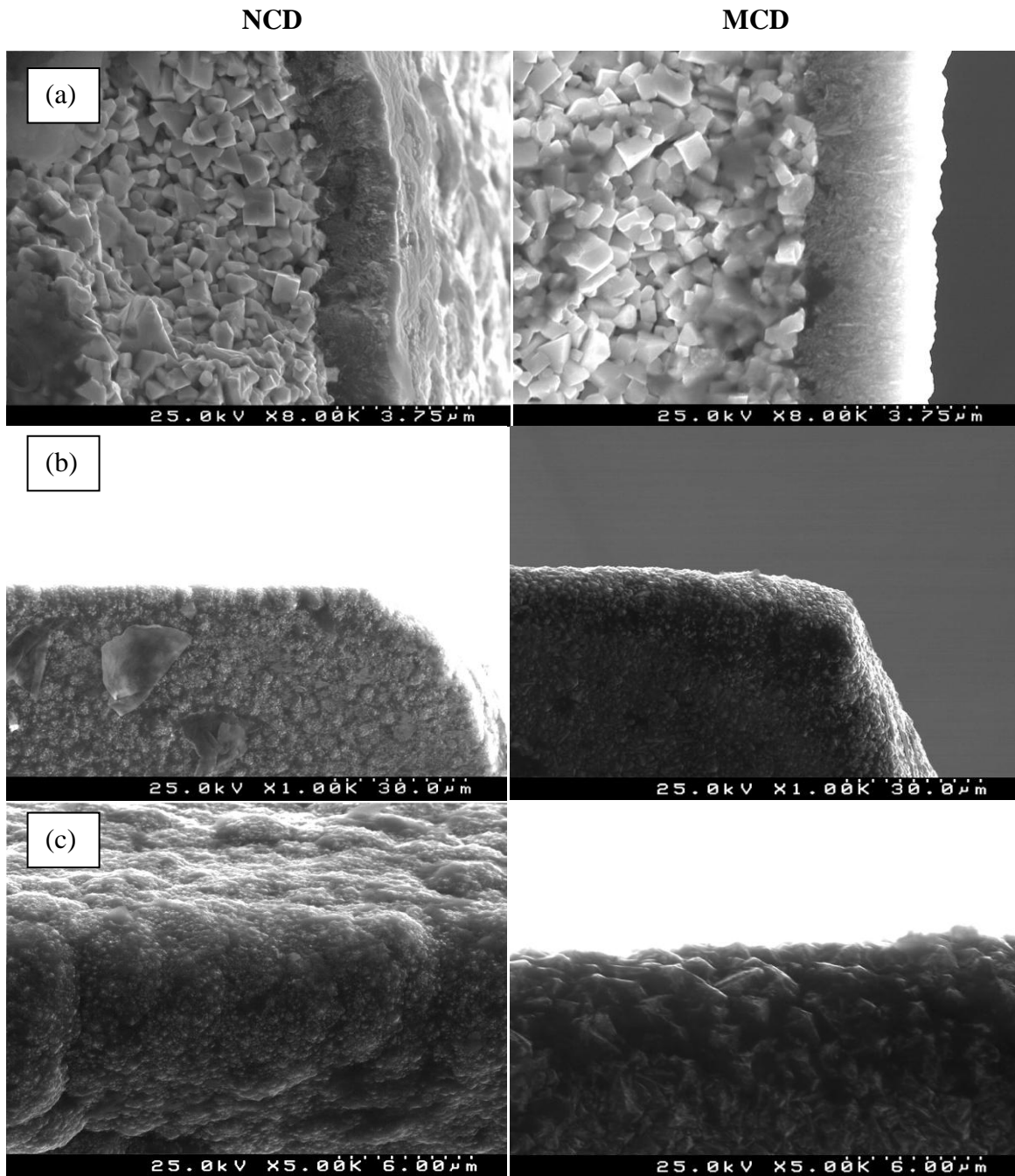


Figura 28: Micrografias das Broca 4 e 7 obtidas por SEM: (a) espessura do filme na zona exterior da estria; (b) aspeto geral do bico de corte e (c) aresta de corte.

3.1.4. Reprodutibilidade do processo

A reprodutibilidade do processo foi estudada durante os revestimentos das Brocas para uso fabril na Durit. Depois de uma deposição com 10 brocas no porta substratos observou-se que as brocas colocadas nas extremidades ficaram com um revestimento

deficiente, apresentando delaminação do filme em algumas zonas da broca. O facto de estarem colocadas em zonas com temperaturas mais baixas pode ter contribuído para o mau revestimento. Assim definiu-se que 8 brocas seriam o número máximo de brocas a revestir simultaneamente, para este porta substratos. Na Figura 29 são mostradas 8 brocas revestidas no mesmo ensaio, com diferentes diâmetros.



Figura 29: Brocas de diversos diâmetros revestidas no mesmo ensaio, com os respetivos diâmetros em mm.

As brocas para os testes de furação, foram revestidas nas condições da Tabela X, para ambos os revestimentos. Em cada ensaio foram revestidas 5 brocas simultaneamente. Como todas elas seriam necessárias para os ensaios de furação, não foi possível observar a microestrutura da aresta de corte pois isso obrigaria à fratura da broca. Apenas após os ensaios de furação e posterior observação no SEM se constatou que o tamanho médio do diamante foi superior quando revestidas várias brocas simultaneamente, como se mostra na Figura 30. No caso das condições de NCD passou-se de um tamanho de diamante na ordem dos nanómetros para um tamanho entre 1 e 3 μm , e no caso das condições de MCD, passou-se de um tamanho de 1 a 3 μm para um tamanho de 5 a 7 μm . As condições definidas anteriormente como ideais, apenas o são no caso de se revestir apenas uma broca. Para as condições de NCD utilizou-se uma corrente por filamento de 9,30 A/fil, aumentando a T_f para 2100 ± 20 °C e nas condições de deposição de MCD a corrente

aumentou para 9,20 A/fil e a T_f para 2095 ± 20 °C. Este aumento deve-se ao aumento de material a revestir, o que para manter a uma T_s de 900 °C necessita de maior temperatura de filamento. Outra explicação estará na área a revestir, pois com as mesmas condições, a concentração de radicais de hidrocarbonetos será a mesma, mas tendo maior número de substratos, diminui a saturação em hidrocarbonetos e a taxa de nucleação secundária irá diminuir, diminuindo os pontos de renucleação e promoverá o crescimento das cristalites. O caso do revestimento de NCD é afetado pelo facto de se estar a trabalhar com uma razão de gases precursores limite, devendo utilizar-se uma razão superior a 0,0204 ou utilizando composições de gases diferentes incorporando o árgon ou azoto como controladores de tamanho de grão ^[27], quando se pretende passar para deposições em mais brocas simultaneamente.

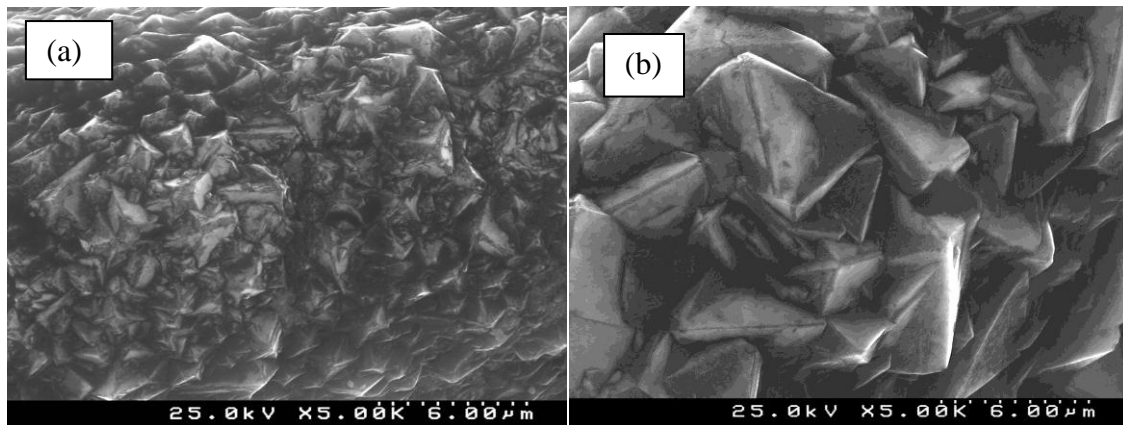


Figura 30: Micrografias na aresta de corte das brocas revestidas nas condições da (a) Broca 4 e (b) Broca 7.

Na Figura 31 são mostrados os dos espectros de Raman para as brocas 4 e 7. Para ambos os espectros o pico de diamante encontra-se a 1338 cm^{-1} , o que pela equação 4 nos permite calcular as tensões residuais, sendo para ambos os revestimentos de -3,4 GPa. A cerca de 1500 cm^{-1} é possível ver o pico característico da banda G, revelador da presença de alguma grafite.

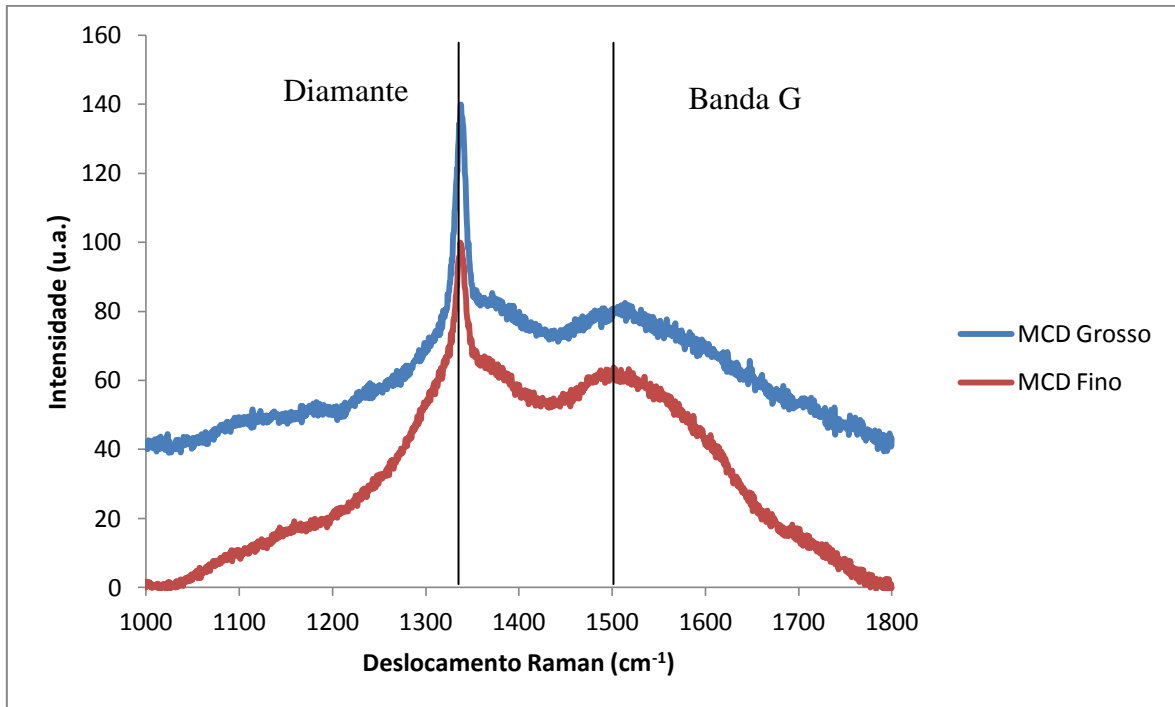


Figura 31: Espectro de μ -Raman da Broca 4 (MCD Fino) e da Broca 7 (MCD Grosso).

3.2. Resistência ao desgaste erosivo do metal duro pré-sinterizado

Os graus de metal duro pré-sinterizado foram fornecidos pela empresa Durit foram submetidos a um ensaio de desgaste erosivo na máquina construída pelo grupo de investigação e adaptado à norma ASTM G76. As taxas de erosão obtidas e a densidade relativa de cada um dos graus são apresentadas na Tabela XI, ordenados por ordem crescente de taxa de erosão.

Pelo método de Zeiss Mackensen ^[45], utilizado pela Atlantic ^[46], para determinar a dureza das mós de desbaste, é possível relacionar a taxa de erosão com a dureza do material. Neste método o material abrasivo é projetado pneumáticamente contra o material a testar, formando uma concavidade, consequente da remoção de material. Quanto maior for esta concavidade menos abrasivo será o material testado ^[45]. Assim pode relacionar-se as taxas de erosão com a dureza dos graus de metal duro estudados. Apesar de o grau MD2NC ter a menor taxa de erosão, o grau MD2NC pré-sinterizado foi escolhido por ter mais interesse a nível industrial, sendo um material mais abrasivo que o grau MD4 pré-sinterizado, que teve a maior taxa de erosão é o material mais macio. O grau MD2NC é usado quando é necessária resistência à corrosão adicional e o grau MD4 tem aplicação na indústria mineira ou em ferramentas de conformação de produtos metálicos.

Na prática, para brocas revestidas electroliticamente, a maior dificuldade de maquinação do grau MD2NC obriga a que a furação seja feita com uma estratégia diferente. Escolhe-se uma broca de diâmetro inferior ao diâmetro do furo desejado que será feito num movimento em espiral. Neste trabalho a estratégia de furação foi mantida para ambos os revestimentos, tendo como diferença o avanço e o número de etapas.

Tabela XI: Taxa de erosão, em ordem crescente, dos diferentes graus de metal duro pré-sinterizado.

Graus	WC (μm)	Composição ligante	Densidade relativa (%)	Taxa de erosão ($\text{cm}^3.\text{kg}^{-1}$)
MD1NC	0,8	Co, Ni, Cr_3C_2	50,81	6,84
MD2NC	0,8	Ni, Cr_3C_2	55,04	7,17
MD3	2,5	Co	55,43	14,34
MD1	0,8	Co	50,42	14,42
MD2	1,2	Co	51,96	15,22
MD4	6	Co	56,10	15,52

3.3. Testes de furação com as ferramentas revestidas

As ferramentas revestidas foram testadas em fresadoras industriais na empresa Durit. Para isso foram usadas brocas revestidas com MCD grosso, com tamanho de grão de 5 a 7 μm , e com MCD fino, com tamanho de 1 a 3 μm , obtidos por HFCVD, e uma ferramenta revestida electroliticamente na Durit. Depois de escolhidos os graus de metal duro a maquinar, foram preparados os blocos de MD2NC e MD4, por prensagem uniaxial seguida de desparafinação e pré-sinterização a uma temperatura máxima de 700 °C, durante 10 horas, com um patamar à temperatura máxima de 1 hora em vácuo.

As forças axiais e tangenciais relativamente ao eixo da broca, foram adquiridas por acoplação de um dinamómetro à base de trabalho da fresadora. Para cada ensaio foram obtidos gráficos, como representado na Figura 32, onde é possível observar a variação das forças ao longo do tempo da primeira etapa de furação. O ensaio representado foi feito com velocidade de corte de 47,5 m/min e avanço de 10 $\mu\text{m}/\text{rev}$ no bloco do grau MD2NC pré-sinterizado com uma broca revestida com MCD grosso. É possível observar que a força axial atinge a força máxima logo após o início da furação, estabilizando depois até ao máximo de profundidade a 17,5 mm. Depois de terminar a primeira etapa a broca recua totalmente para fora do furo diminuindo a força até zero. Relativamente à força tangencial, observa-se que é bastante inferior à força axial e a sua variação em torno do valor de 0 N está relacionado com a rotação da broca e deve-se, possivelmente, à força exercida pela apara resultante da sua extração. Outros dois fatores que podem contribuir para a variação da força tangencial relacionam-se com possíveis defeitos no corpo da broca e com o facto das pinças de suporte da broca não terem o diâmetro exato da ferramenta.

Na Figura 33 é possível observar a evolução da força axial da broca de MCD grosso até uma profundidade de 17,5 mm, usando uma velocidade de corte de 47,5 m/min e variando a velocidade de penetração, na maquinação de MD2NC pré-sinterizado. Observa-se que para baixas velocidades de penetração a força atinge rapidamente o máximo, a cerca de 2 mm de profundidade, estabilizando até à profundidade máxima. Para ensaios com velocidade de penetração muito elevada a força aumenta sempre até à profundidade máxima, devido à rapidez do ensaio que não permite que a força estabilize. Para todas as condições de maquinação foram obtidos gráficos semelhantes, que foram usados para construir os gráficos apresentados nas secções seguintes.

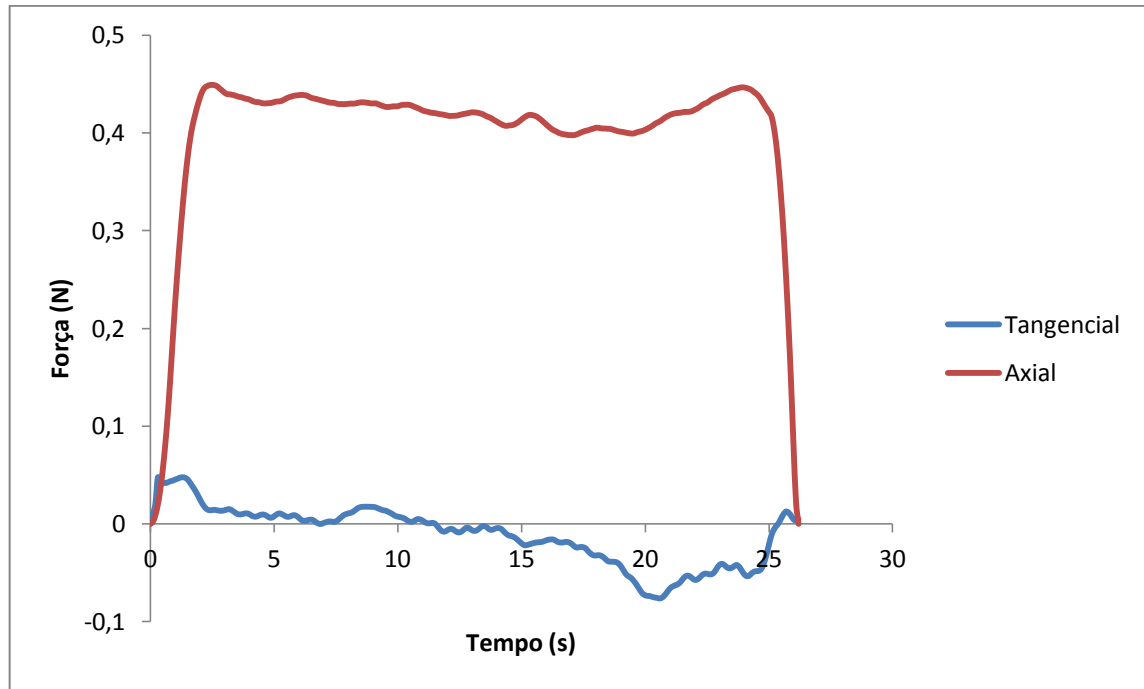


Figura 32: Forças axial e tangencial da broca revestida com MCD grosso durante a primeira etapa de furação do bloco de MD2NC pré-sinterizado.

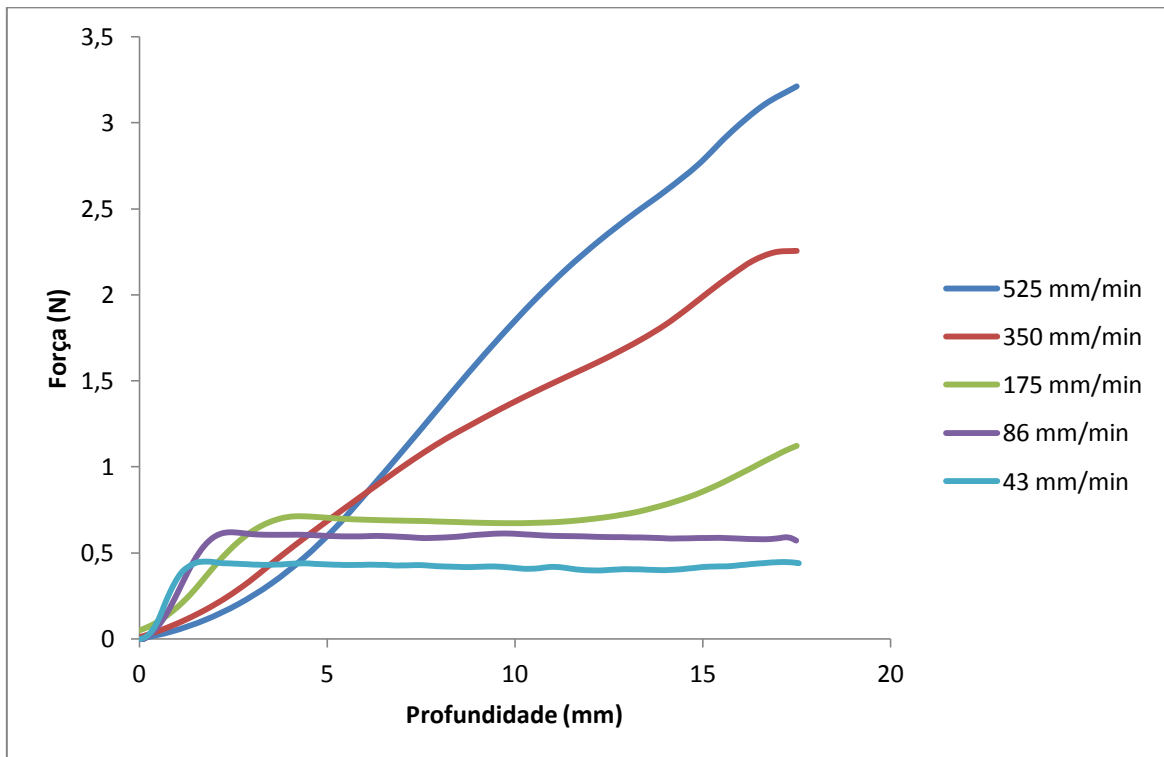


Figura 33: Força axial da broca revestida com MCD grosso, para várias velocidades de penetração, à velocidade de corte de 47,5 m/min, no grau MD2NC pré-sinterizado.

3.3.1. Efeito do avanço

Na Figura 34 mostra-se a evolução força axial medida nas brocas revestidas com MCD grosso e MCD fino, na furação do grau de metal duro MD2NC pré-sinterizado, durante a primeira etapa. Observa-se que o aumento do avanço provoca um aumento na força axial exercida pela broca, excluindo alguns resultados pontuais. Para ambos os revestimentos o comportamento é idêntico mas o revestimento de MCD fino provoca menores forças axiais, devido à menor rugosidade superficial que permite manter o raio de curvatura da aresta menor, facilitando o corte. Observando a Figura 35, nota-se que durante a segunda etapa de furação as forças aumentam. No caso da broca com MCD grosso, para o avanço de 320 $\mu\text{m}/\text{revolução}$ ocorreu fratura durante a segunda etapa ao atingir-se uma força axial de 24,4 N, excessiva para a maquinação. Assim pode definir-se como avanço máximo, sem ocorrer fratura, 229 $\mu\text{m}/\text{revolução}$, nas condições usadas neste trabalho. Para a broca revestida com MCD fino não ocorreu fratura, o que significa que a diminuição do tamanho médio do diamante permite a furação com valores de avanço superiores ao do MCD grosso, sem o risco de ocorrer fratura. A justificação poderá estar na rugosidade mais baixa do revestimento de MCD fino que facilita o escoamento da apra de corte.

De acordo com Udiljak et al. [47], a força axial, F , depende do avanço, Av , da velocidade de corte, V_c , e do ângulo da ponta da broca, ϵ , equação 5. Mantendo constante a velocidade de corte e o ângulo da ponta da broca, é possível encontrar o parâmetro m , que relaciona a força de corte com o avanço.

$$F = k \times Av^m \times V_c^n \times \epsilon^p \quad (\text{eq.5})^{[47]}$$

Na Figura 36 são mostrados os regimes de força na primeira etapa de furação de MD2NC com brocas revestidas com MCD grosso e MCD fino. Os mesmos gráficos foram efetuados para o grau MD4 de modo a obter os valores de m . É possível observar que para o revestimento MCD grosso existem dois regimes de força, o primeiro até ao avanço de 60 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e o segundo acima desse valor. A dependência de avanços maiores é praticamente linear, com $m = 1,3$, ao contrário de valores mais baixos de avanço, onde o aumento do avanço tem uma influência menor no aumento da força axial. Para o revestimento de MCD fino a dependência do avanço é igual para toda a gama de avanço estudada, sendo praticamente igual ao MCD grosso para valores de avanço mais baixos, mas com

influência menor do avanço para valores mais elevados. Para a segunda etapa, obtiveram-se valores semelhantes de dependência para baixos valores de avanço para ambos os revestimentos. No segundo regime do revestimento de MCD grosso, acima de 90 $\mu\text{m}/\text{rev}$, observou-se uma dependência quadrática do avanço, com um valor de $m=2$. Para valores elevados do avanço, a granulometria da apara é maior, sendo necessária maior força axial para realizar o corte. [15]

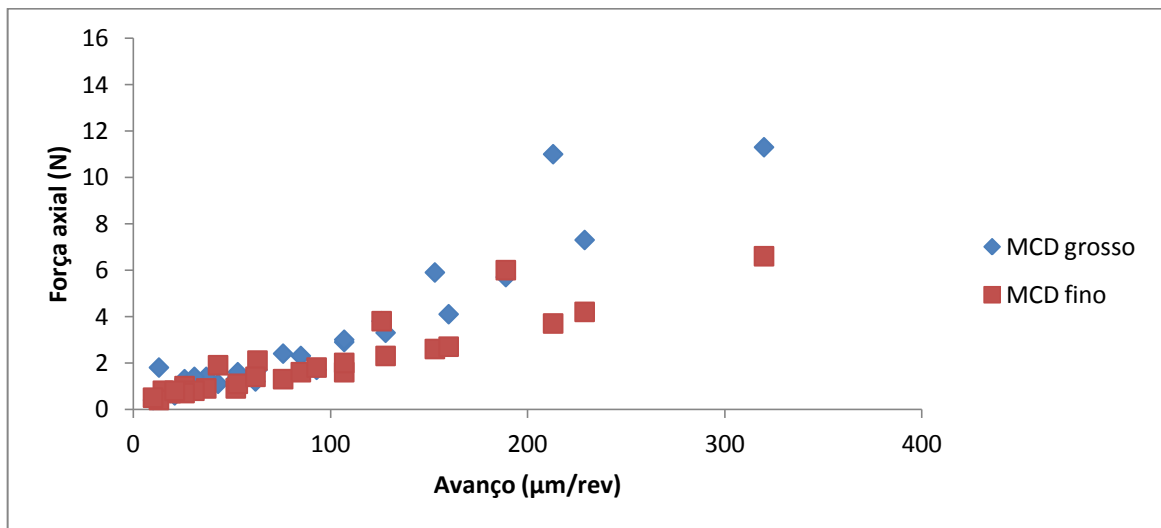


Figura 34: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD2NC pré-sinterizado.

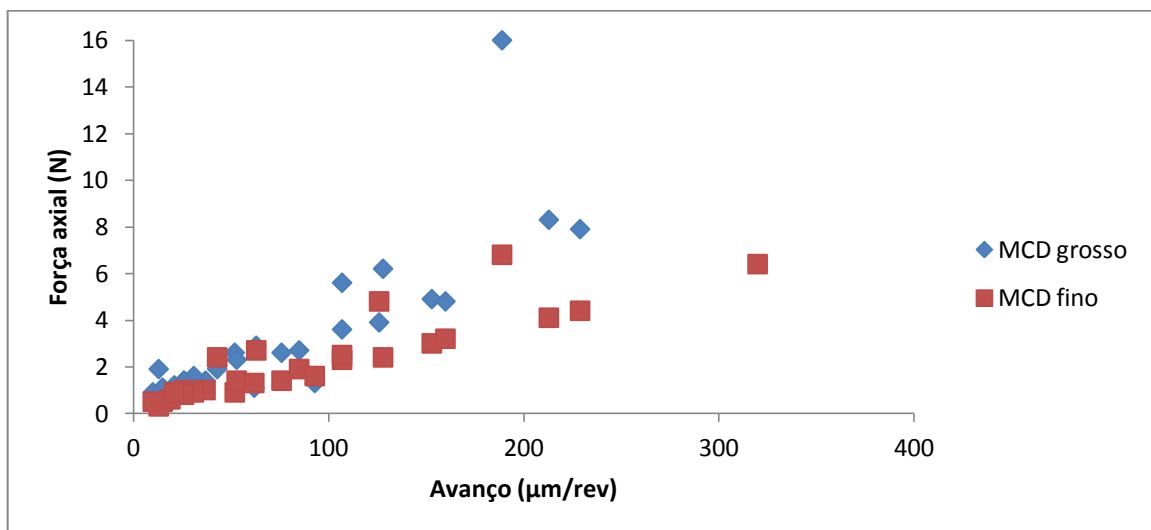


Figura 35: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na segunda etapa de furação do grau MD2NC pré-sinterizado.

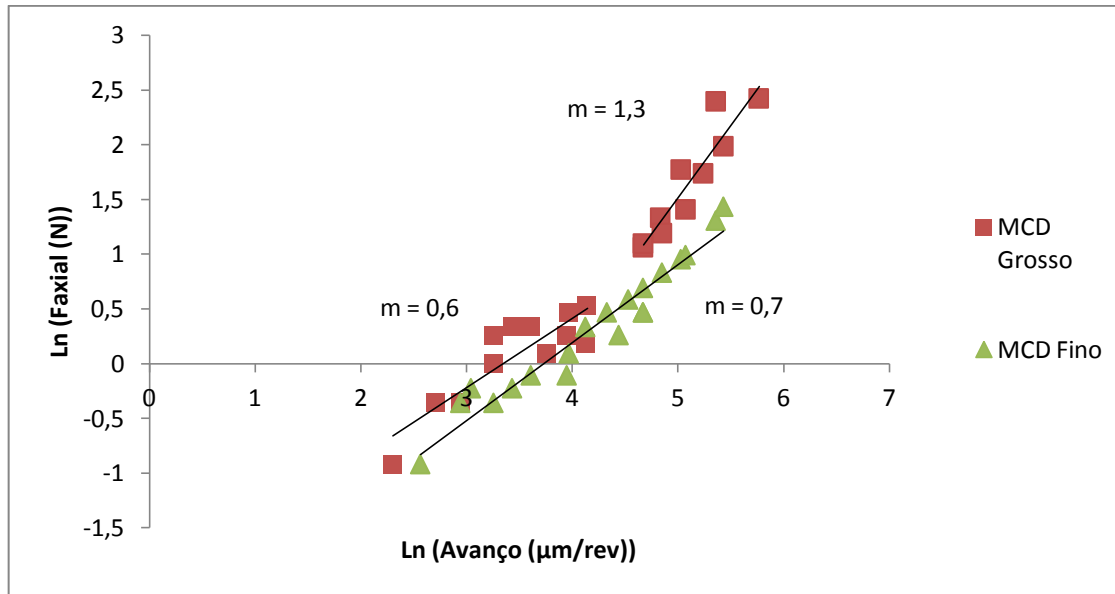


Figura 36: Regimes de força para os revestimentos MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD2NC.

A Figura 37 mostra a força axial para ambos os revestimentos na maquinação do grau MD4 pré-sinterizado. É possível observar de novo que o revestimento de MCD grosso é leva a maiores forças axiais quando comparado com o MCD fino, sobretudo para avanços elevados. Já na Figura 38 é possível observar que o comportamento na segunda etapa de furação do MD4 pré-sinterizado é idêntico ao da primeira etapa. Em alguns ensaios com o revestimento MCD grosso foram atingidas forças muito elevadas, devido ao raio de curvatura da aresta de corte ser maior e diminuir a capacidade de corte, ocorrendo fratura da peça em todos esses. Nestes casos a fratura ocorreu para valores de avanço elevados, ocorrendo também para valores de avanço menores. A fratura aconteceu para os ensaios conduzidos a baixas velocidades de corte, 10,6 m/min, sendo este o facto que provocou a fratura. Estes casos, não representados no gráfico, ocorreram para avanços de 47, 95, 192 e 272 μm/rev, atingindo forças axiais de 38,0, 49,1, 24,7 e 63,3 N, respetivamente. Pode então dizer-se que o revestimento MCD grosso não é adequado para trabalhar a baixas velocidades de corte. Para o caso do revestimento de diamante MCD fino não ocorreu fratura em nenhum dos ensaios. Ainda assim, no teste com velocidade de corte de 10,6 m/min e velocidade de penetração de 43 mm/min, a broca prendeu no bloco de metal duro, danificando o bloco. Este facto pode ter ocorrido por se usarem velocidades de penetração e de corte muito baixas e pela maior quantidade de Co do grau, cerca de

10%. Esta quantidade superior de Co dificulta a extração da apara que fica presa entre a broca e parede do furo, devido ao Co se ficar agarrado ao revestimento de MCD, levando a um aumento da força de corte. A dependência do avanço também foi estudada para o grau MD4. Para os regimes de força para o revestimento MCD grosso obtiveram-se valores de $m = 0,5$ para o primeiro regime para valores de avanço inferiores a $90 \mu\text{m/rev}$, mostrando uma baixa dependência do avanço, e para o segundo regime, acima de $90 \mu\text{m/rev}$, obteve-se um valor de $m = 1,3$, mostrando uma dependência do avanço quase linear. Para o revestimento MCD fino o valor de m calculado foi de $0,9$, mostrando para o grau MD4 uma maior dependência do avanço por parte da força, quando comparado com o grau MD2NC, $m = 0,7$, mas ainda assim é uma dependência linear da força em relação ao avanço. Na segunda etapa de furação os valores de m encontrados para o revestimento MCD grosso, foram de $0,7$ para valores de avanço abaixo de $70 \mu\text{m/rev}$, e de $1,7$ para valores de avanço mais elevados. Estes valores mostram a alta dependência de avanços elevados, mostrando um aumento significativo da dependência da força em relação ao avanço, da primeira para a segunda etapa. Para o revestimento MCD fino foram encontrados também dois regimes de força. O primeiro regime, até valores de avanço de $60 \mu\text{m/rev}$, mostra uma baixa dependência do avanço com valor de $m = 0,5$, e o segundo regime para avanços superiores a $60 \mu\text{m/rev}$ mostra uma dependência por parte da força em relação ao avanço quase linear, com um valor de $m = 1,1$. Estes valores mostram uma maior dependência do avanço no grau MD4 em relação ao grau MD2NC, para o revestimento MCD fino, e uma dependência semelhante para o revestimento MCD grosso. Entre a primeira e segunda etapa há também um aumento da dependência do avanço, para ambos os revestimentos.

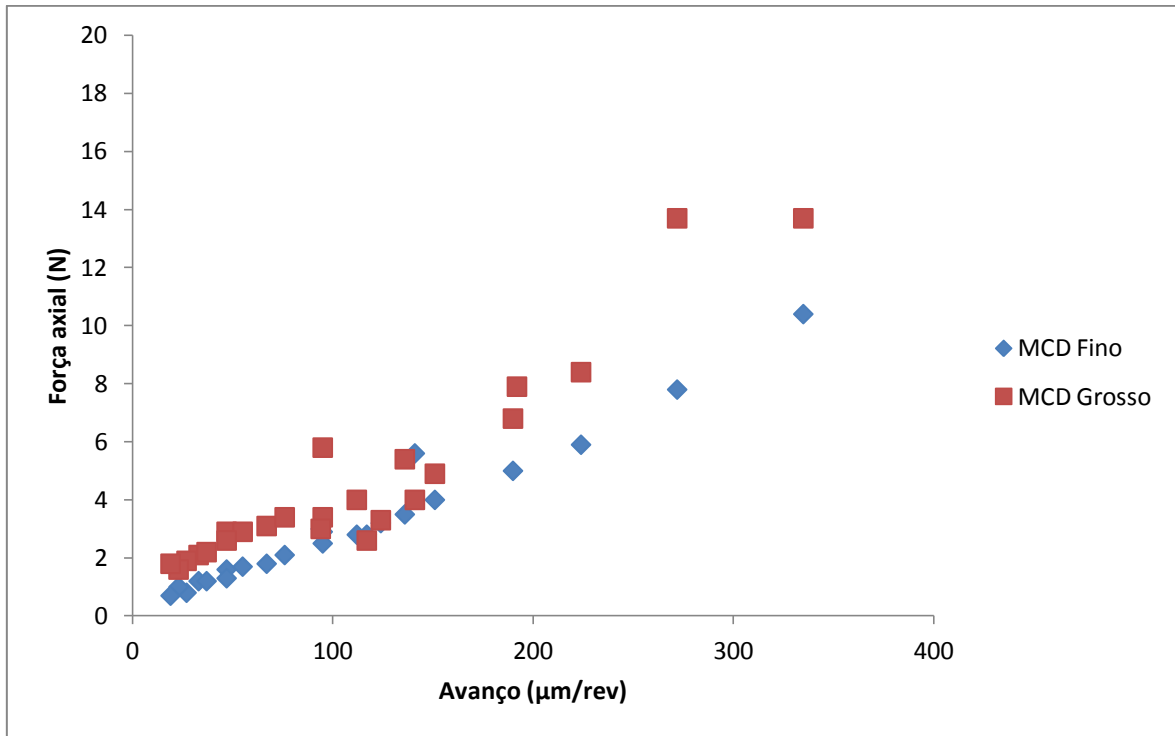


Figura 37: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na primeira etapa de furação do grau MD4 pré-sinterizado.

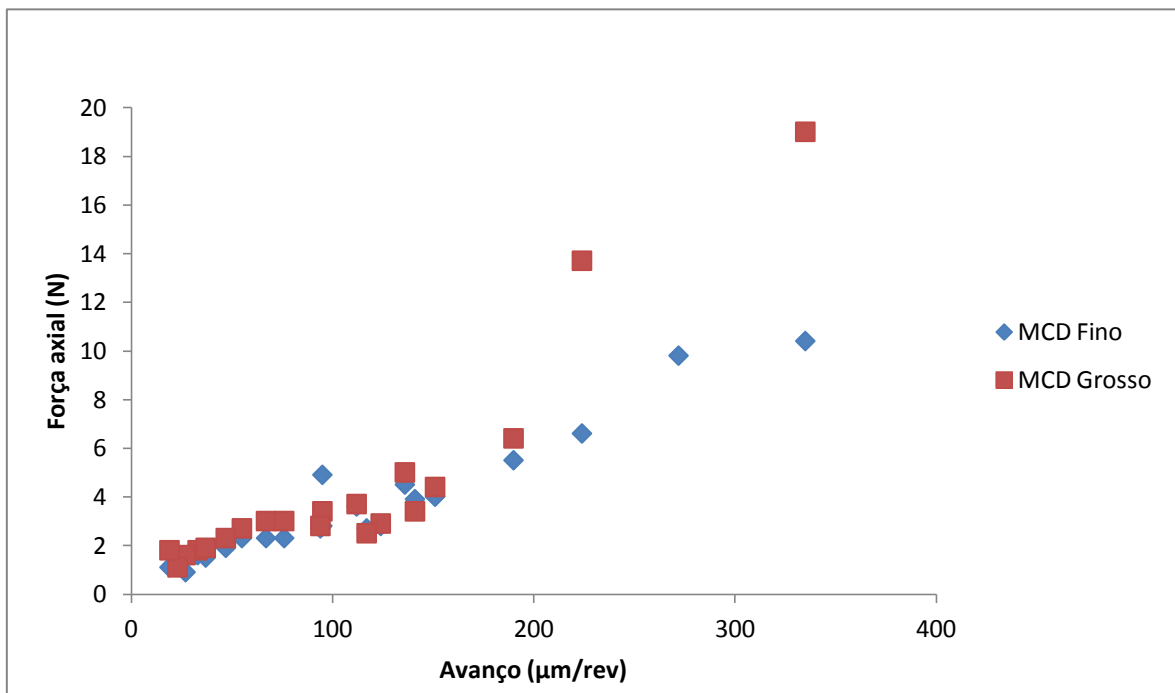


Figura 38: Força axial das brocas com MCD grosso e MCD fino na segunda etapa de furação do grau MD4 pré-sinterizado.

Na Figura 39 mostra-se o comportamento da broca revestida electroliticamente comparada com as brocas revestidas por CVD, na maquinação de MD2NC pré-sinterizado. É possível observar que as brocas revestidas por HFCVD valores de força axial inferiores aos da broca revestida electroliticamente para o mesmo avanço, sendo que as forças são reduzidas em cerca de 75%. Na Figura 40, relativa ao grau MD4 pré-sinterizado, mostra-se também a comparação entre os 3 tipos de revestimento, onde uma vez mais se observa que as brocas revestidas por HFCVD atingem valores muito inferiores aos da broca revestida electroliticamente, para avanços semelhantes, atingindo neste caso uma redução de 80% no caso do revestimento de MCD fino e de 60% para o revestimento de MCD grosso. A rugosidade superficial do revestimento eletrolítico impede a extração completa da apara, aumentando as forças de corte, sendo por isso necessário fazer a furação em várias etapas. Uma vez mais se observa que o grau MD4, devido ao elevado teor em Co, aumenta as forças de corte em comparação com o grau MD2NC.

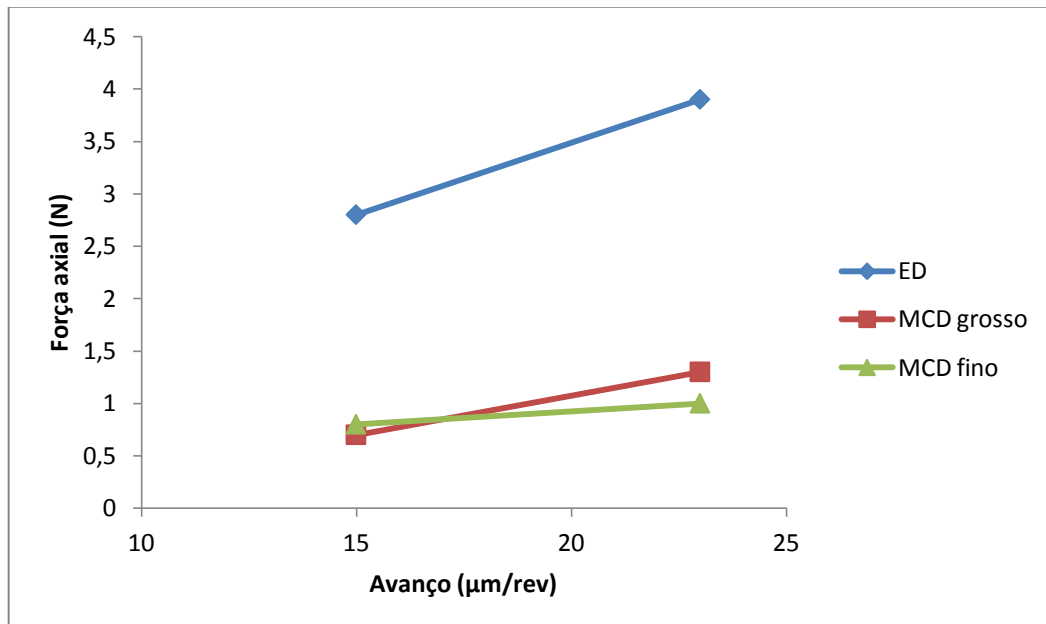


Figura 39: Força axial nas brocas com revestimentos MCD grosso e MCD fino em comparação com o revestimento eletrolítico, na maquinação de MD2NC pré-sinterizado.

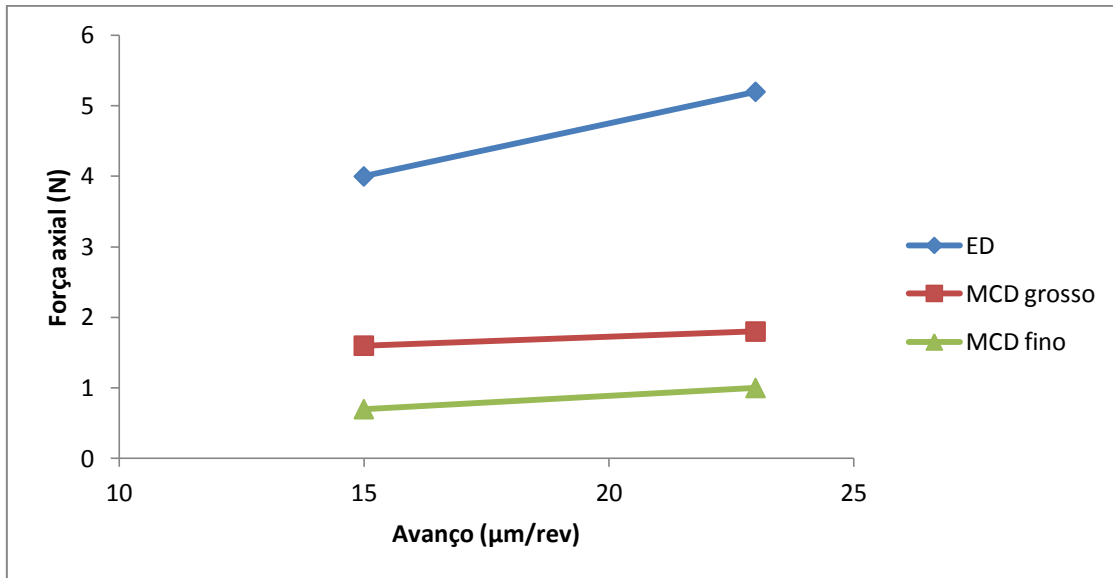


Figura 40: Força axial nas brocas com revestimentos MCD grosso e MCD fino em comparação com o revestimento eletrolítico, na maquinação de MD4 pré-sinterizado.

3.3.2. Evolução da força tangencial

A componente tangencial da força, que resulta da operação de furação, a que cada broca é sujeita foi também medida para todos os ensaios. Na Figura 41 é possível comparar as forças tangenciais dos revestimentos de MCD fino e MCD grosso na furação de MD2NC. As componentes tangenciais da força de corte são cerca de uma ordem de grandeza inferiores à força axial. Observa-se que o revestimento de MCD fino provoca praticamente as mesmas forças tangenciais que o revestimento de MCD grosso, embora com uma ligeira tendência para valores mais elevados. Tendo em consideração os defeitos da aresta e bico de corte das ferramentas e o problema de centragem das pinças de fixação, pode afirmar-se que as forças tangenciais são praticamente independentes do tipo de revestimento. É possível também observar que não há uma tendência de variação das forças tangenciais com o avanço para ambos os tipos de revestimento. Pode então dizer-se que as forças tangenciais são independentes das condições de furação usadas. Na Figura 42 comparam-se os valores da força tangencial para os graus pré-sinterizados MD2NC e MD4. Observa-se que as forças tangenciais atingidas na furação de MD4 são superiores às forças tangenciais atingidas no grau MD2NC. O Co é mais plástico que o Ni e por isso o elevado teor de Co no grau MD4 dificulta o escoamento da apanha por esta se agarrar mais ao revestimento de MCD.

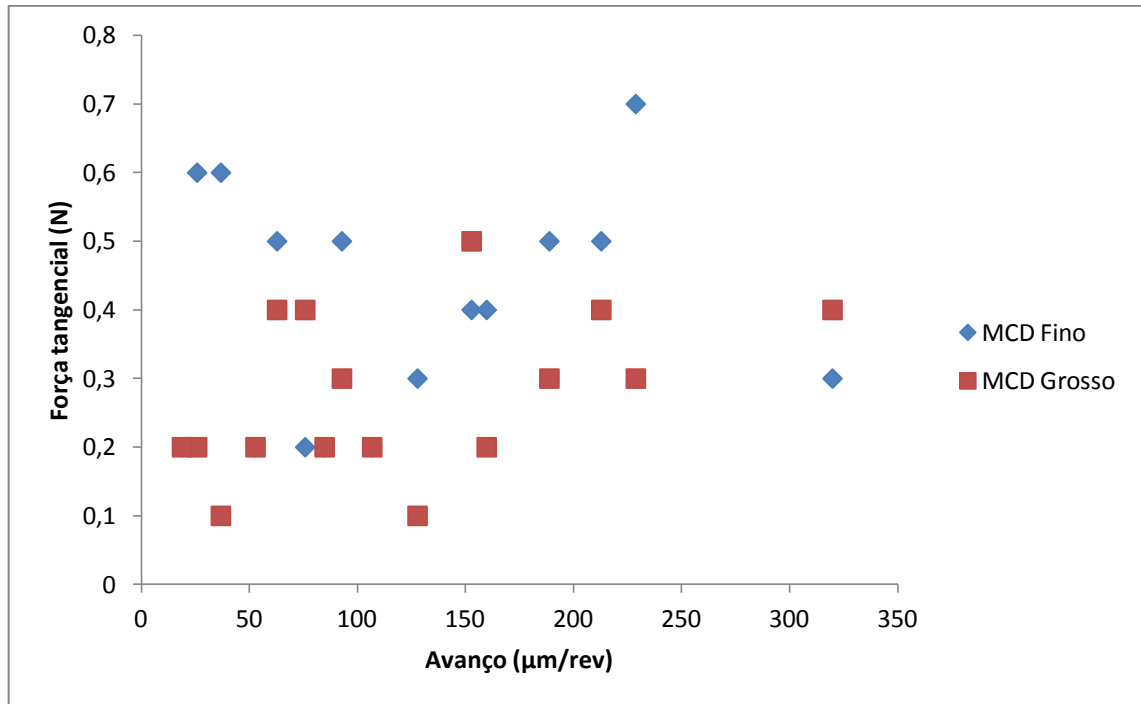


Figura 41: Força tangencial dos revestimentos MCD fino e MCD grosso, na primeira etapa de furação de MD2NC.

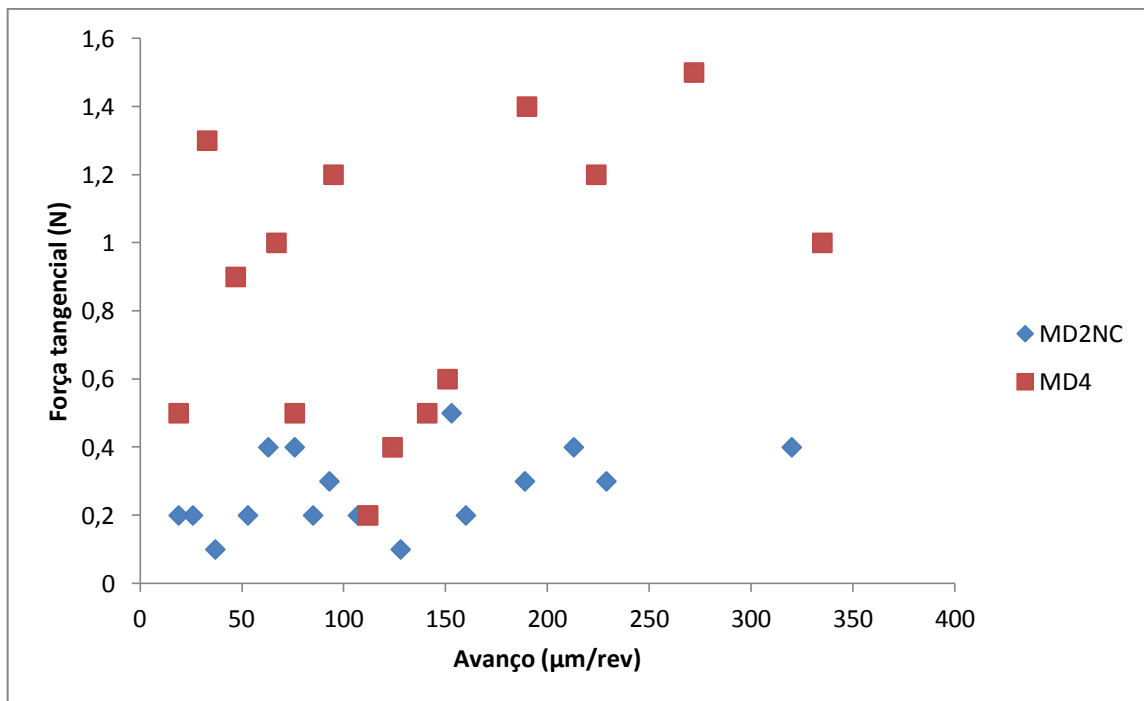


Figura 42: Força tangencial da broca revestida com MCD grosso, na primeira etapa de furação dos graus MD2NC e MD4 pré-sinterizados.

Na Figura 43 é possível observar a variação das forças tangenciais nas duas etapas de furação do grau MD4, com uma broca revestida com MCD grosso. Observa-se um aumento das forças da primeira para a segunda etapa. Este aumento poderá estar relacionado com a precisão do furo, pois quando a broca recua totalmente e volta a entrar no furo, pode sofrer pequenas variações posicionais, não sendo problemáticas a nível industrial, mas que significam uma variação nas forças tangenciais. Neste grau em particular, a maior dificuldade de extração do pó pode dever-se ao amassar da apara entre a broca e a parede do furo, o que leva ao aumento das forças tangenciais. A fratura ocorreu para avanços de 47, 95, 192 e 272 $\mu\text{m}/\text{rev}$ com forças tangenciais de 1, 2,4, 2,3 e 4,2 N, respetivamente. Os pontos mostrados a 67 e 335 $\mu\text{m}/\text{rev}$, com forças de 4 e 4,3 N, não levaram à fratura. Mas estes ensaios poderão ter provocado fissuras não detetáveis a olho nu, visto que as forças tangenciais são muito semelhantes às forças onde ocorreu fratura, e sobretudo por terem sido usadas baixas velocidades de corte em todos estes ensaios: 10,6, 14,9 e 18,2 m/min.

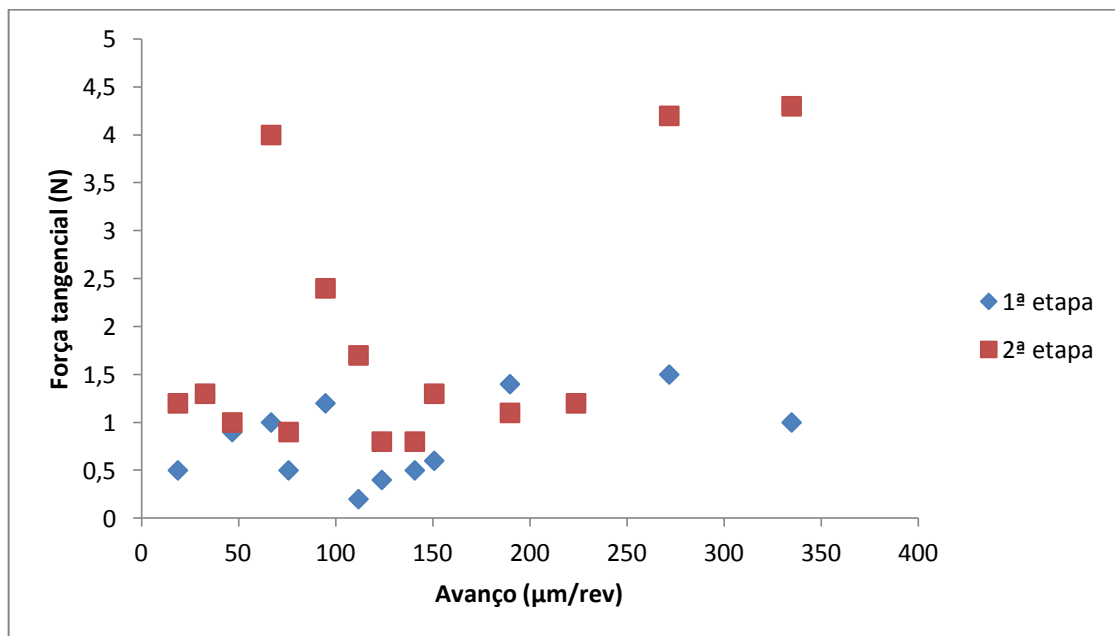


Figura 43: Força tangencial da broca com MCD grosso, nas duas etapas da furação do MD4 pré-sinterizado.

3.3.3. Desgaste do revestimento

A Figura 44 mostra imagens obtidas por lupa da aresta de corte da broca de MCD grosso antes e depois do ensaio de furação de 48 furos consecutivos em MD2NC e em MD4 pré-sinterizados. As condições de furação usadas foram velocidade de corte de 65,5 m/min e velocidade de penetração de 525 mm/min, ou seja, um avanço de 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$. A distância de corte total dos 48 furos foi de 210 m. É possível observar que a broca não sofreu desgaste significativo no revestimento. Este facto pode ser confirmado pelas micrografias obtidas por SEM mostradas na Figura 45 onde é possível observar os grãos de diamante com as arestas intactas. Para ensaios curtos o desgaste não é significativo, sendo necessário um ensaio mais prolongado para avaliar o tempo de vida destas ferramentas. Como exemplo cita-se o trabalho de Kanda et al. em [17] onde observou um tempo de vida útil da ferramenta de 14000 furos, com profundidade de 2mm num ensaio feito a 1000 rpm e avanço de 0,01 mm/rev, na furação de metal duro pré-sinterizado. Esta imagem mostra maior quantidade de material agarrado ao revestimento para o grau MD4. O maior teor de Co presente no MD4 leva a que o material agarre mais aos grãos de diamante, aumentando as forças de corte.

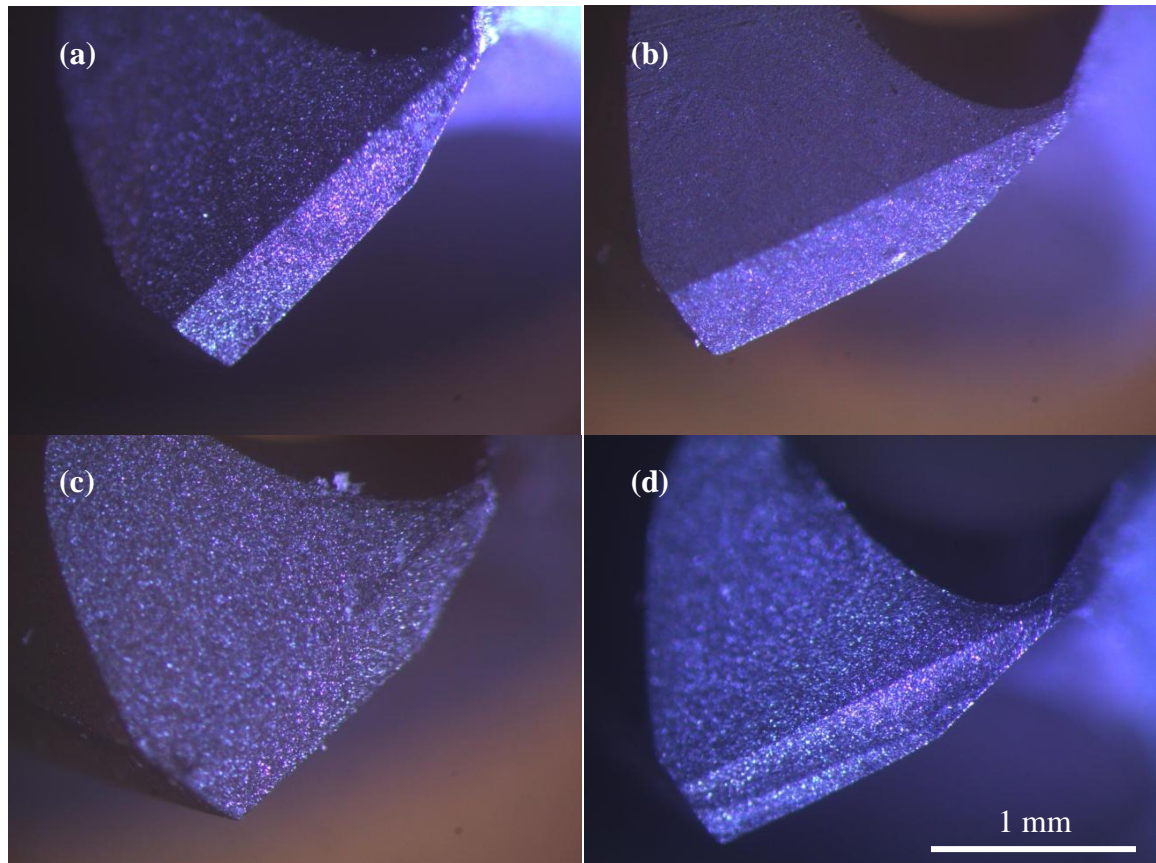


Figura 44: Foto obtida por lupa da broca revestida com MCD grosso (a) antes e (b) depois do ensaio de 48 furos em MD2NC pré-sinterizado e (c) antes e (d) depois do ensaio em MD4.

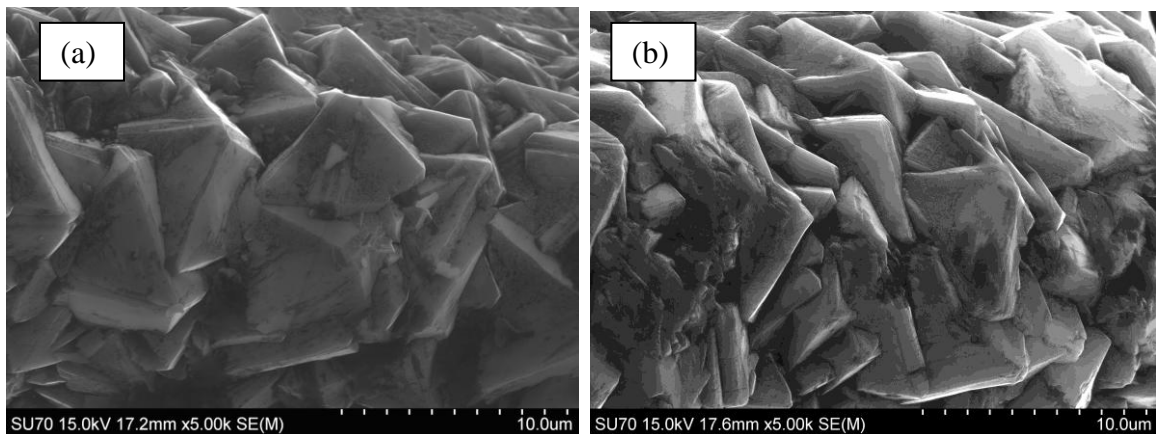


Figura 45: Micrografias do bico de corte obtidas por SEM da broca após o ensaio de furação de 48 furos em (a) MD2NC e (b) MD4.

3.3.4. Tempo de furação

Para comparar o tempo de furação usou-se a mesma velocidade de corte, 47,5 m/min, usando-se para as brocas CVD um avanço de 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$, e para a broca revestida electroliticamente um avanço de 23 $\mu\text{m}/\text{rev}$, valor usual na furação com as ferramentas convencionais. Estas condições foram escolhidas por serem consideradas as melhores para cada tipo de revestimento, na altura dos ensaios. A Figura 46 mostra que para as brocas CVD foram necessários 8 segundos para furar 35 mm de material, enquanto a broca ED precisou de 80 segundos para um furo de 20 mm. A grande diferença na estratégia de maquinação, para além do avanço, é o número de etapas necessárias para o furo. Enquanto as brocas CVD têm um bom desempenho numa furação por 2 etapas de 17,5 mm cada, as brocas convencionais necessitam de 25 etapas para melhor extração da apara, pois a grande rugosidade do revestimento dificulta a saída da apara. Com o tempo de furação e a velocidade de corte é possível calcular a distância de maquinação do bico de corte de cada broca. Para as brocas revestidas por HFCVD a distância de material cortado é 3,16 m e para a broca eletrolítica é de 31,6 m, o que provocará maior desgaste nas arestas dos grãos de diamante.

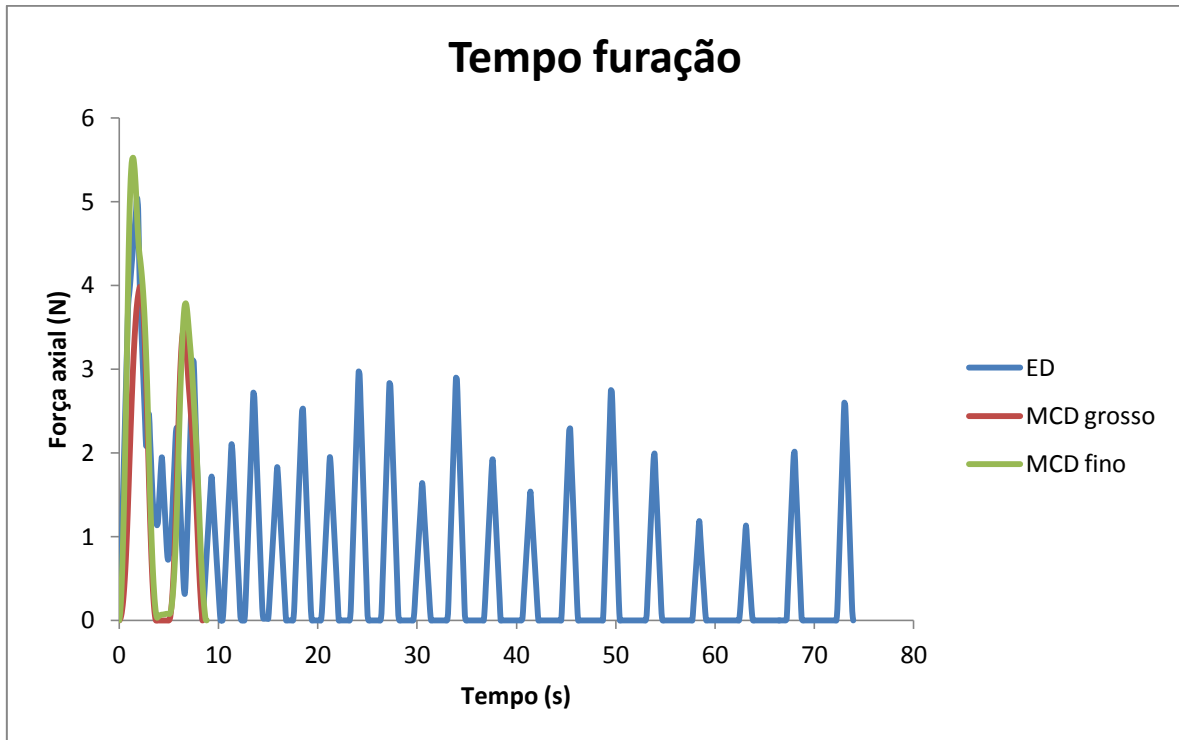


Figura 46: Tempos de furação para um furo com profundidade de 35 mm, para os revestimentos MCD e de 20 mm para o revestimento eletrolítico, em MD2NC pré-sinterizado.

3.3.5. Acabamento superficial dos furos

Na Figura 47 mostram-se fotografias da entrada dos furos feitos em MD2NC pré-sinterizado, pelas brocas revestidas eletroliticamente e por CVD. É possível ver que com a broca eletrolítica a entrada do furo é danificada, o mesmo não acontecendo com as brocas revestidas com diamante CVD, onde é mantida a integridade da entrada do furo. Os danos na entrada dos furos são aceitáveis industrialmente, pois as peças ainda passarão posteriormente pela etapa de retificação. No entanto, a diferença das brocas CVD para as brocas eletrolíticas poderá significar uma diminuição no desperdício de metal duro, pois a quantidade de metal duro a remover será menor. Na Figura 48 mostra-se a evolução do acabamento superficial dos furos para o ensaio de 48 furos em MD2NC, onde se pode ver que não há diferenças significativas ao fim de 48 furos.

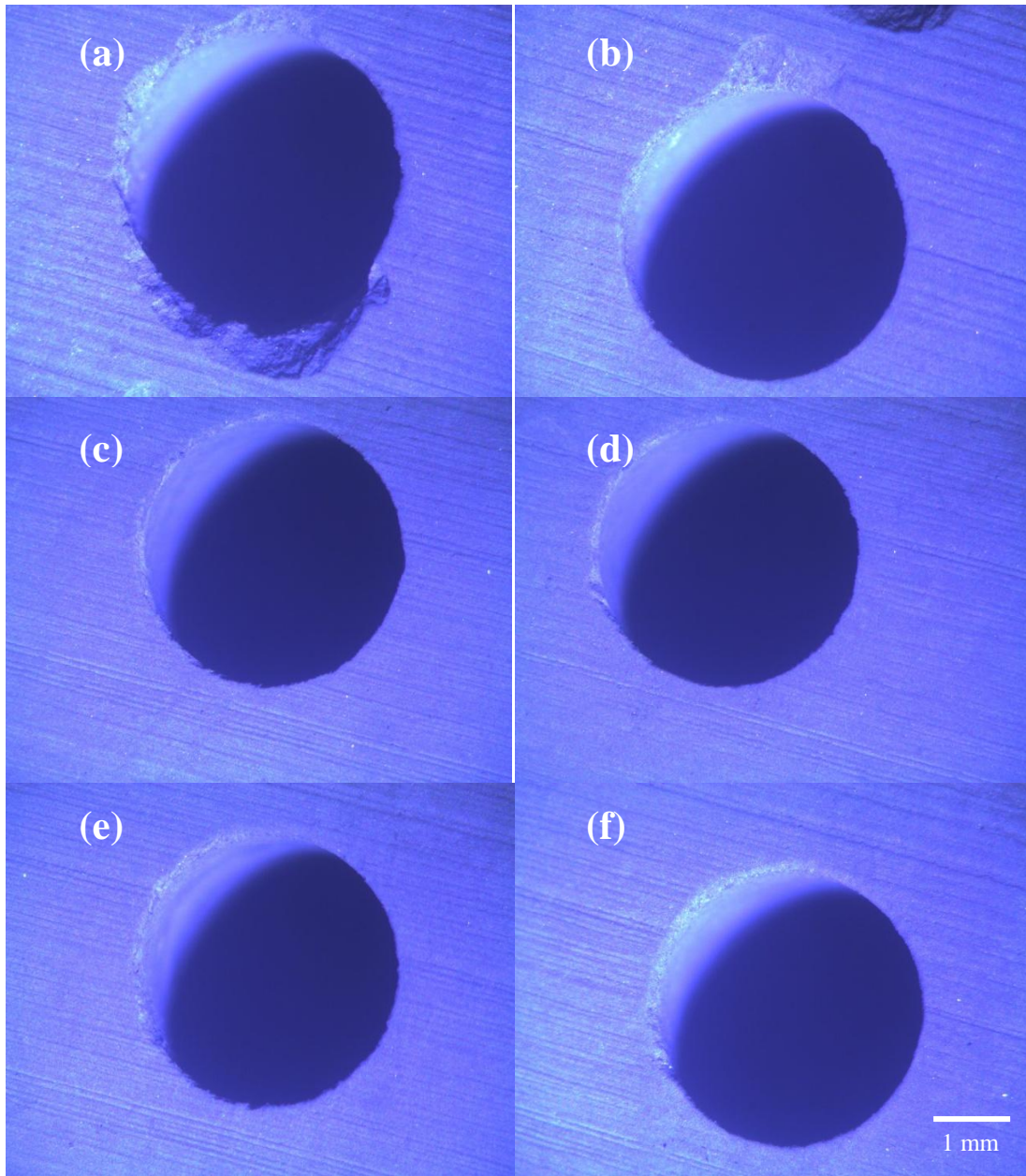


Figura 47: Furos em MD2NC pré-sinterizado, a uma velocidade de corte de 47,5 m/min:
broca revestida electroliticamente, com avanço de (a) 15 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (b) 23 $\mu\text{m}/\text{rev}$;
MCD grosso, (c) 62 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (d) 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$; MCD fino, (e) 62 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e (f) 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$.

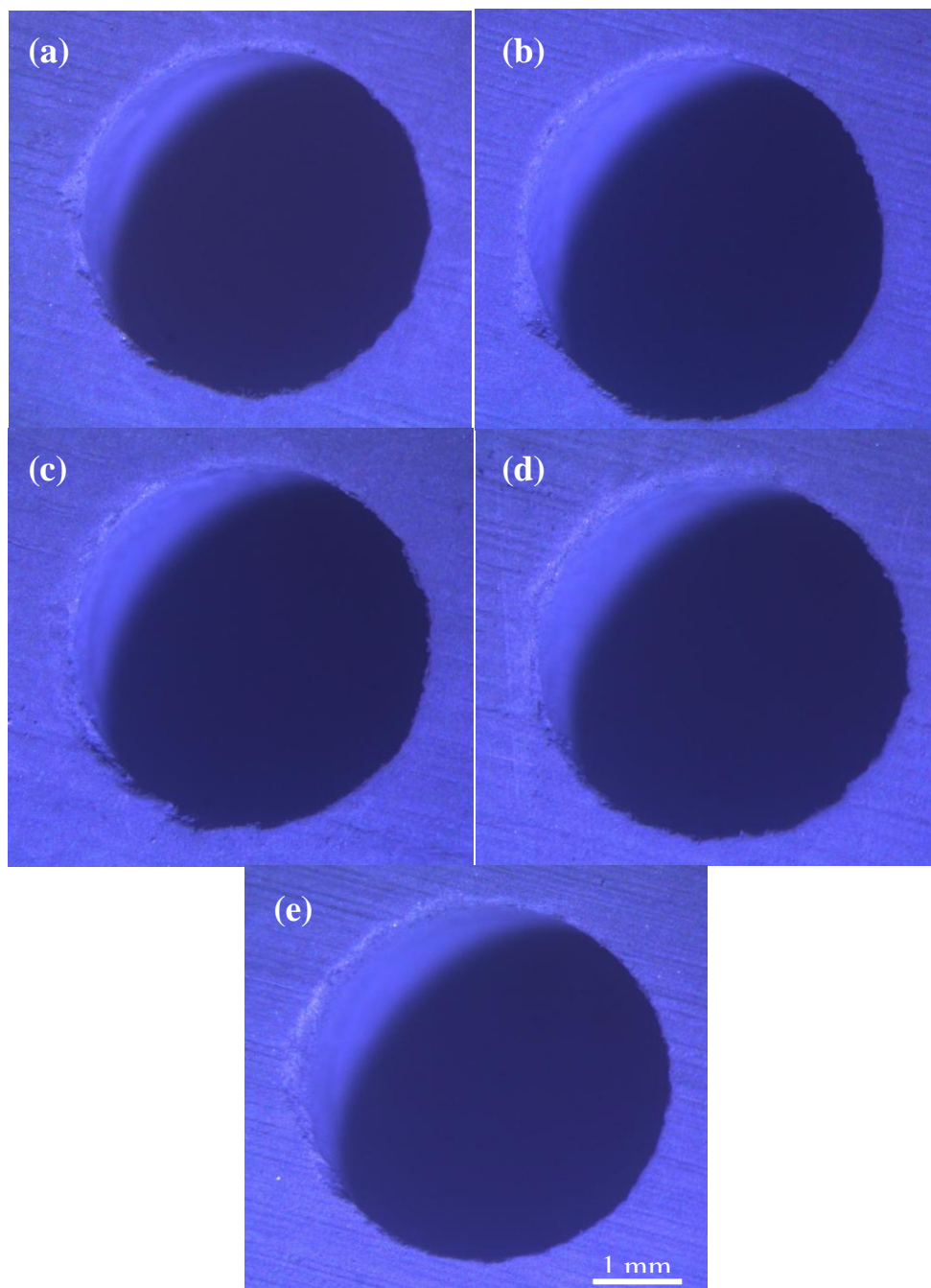


Figura 48: Acabamento superficial dos furos feitos com a broca revestida com MCD grosso, com um avanço $93 \mu\text{m/rev}$, no grau MD2NC, ao fim de (a) 1 furo, (b) 10 furos, (c) 20 furos, (d) 30 furos e (e) 48 furos.

3.3.6. Estratégia de maquinação

Analisando as forças axiais para cada condição de maquinação, a escolha da melhor estratégia é a que garante em que as menores forças de corte. Assim a escolha recairia sobre as menores velocidades de penetração e maiores velocidades de corte. No caso dos valores usados para este trabalho, seria uma velocidade de penetração de 43 mm/min e uma velocidade de corte de 47,5 m/min, mantendo um avanço de 10 $\mu\text{m}/\text{rev}$, no caso do grau MD2NC, e de 26,8 m/min com um avanço de 19 $\mu\text{m}/\text{rev}$, no caso do MD4, para ambos os revestimentos. O que acontece, a nível industrial, é que a adoção desta estratégia iria aumentar o tempo de furação, mesmo reduzindo o número de etapas de furação. Um dos objetivos do trabalho consistia em reduzir o tempo mantendo a qualidade do acabamento superficial. Assim, e apesar de as forças axiais serem maiores, a melhor estratégia seria usar a maior velocidade de penetração possível, diminuindo o tempo de maquinação. Isto consegue-se aumentando também a velocidade de corte para diminuir o avanço, já que este determinará a grandeza das forças axiais. Neste caso os valores mais adequados, e usados neste trabalho, para o grau MD2NC seriam velocidade de corte de 65,5 m/min e velocidade de penetração de 525 mm/min, com um avanço de 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$. Estes valores levariam a um aumento de 0,5 N para 1,8 N de força axial máxima, no caso do revestimento de MCD fino, e 0,4 N para 1,7 N para o revestimento de MCD grosso, mas demorando um tempo de 8 segundos ao invés de 97, para um furo de 35 mm de profundidade. Para o grau MD4 os valores mais adequados para a furação, estudados neste trabalho, seriam uma velocidade de corte de 87,1 m/min e uma velocidade de penetração de 875 mm/min, com um avanço de 117 $\mu\text{m}/\text{rev}$. Estes valores levariam a um aumento de força axial de 0,7 N para 2,8 N para o revestimento de MCD fino e 1,8 N para 2,6 N para o revestimento de MCD grosso, mas diminuindo o tempo de furação de 97 segundos para 4,8 segundos, para um furo de 35 mm de profundidade. Pela discussão deste trabalho faria sentido um valor de avanço maior para o MD2NC do que para o MD4, visto que é sujeito a forças axiais menores. O que acontece é que como os ensaios foram conduzidos em fresadoras diferentes e portanto os valores das velocidades de corte foram também diferentes. O tempo de maquinação usual das brocas revestidas electroliticamente é de 140 segundos para um furo de 35 mm e que provoca maior dano na entrada do furo. Para estas estratégias de furação não se observa desgaste significativo ao fim de 48 furos.

Na Figura 49 são mostrados mapas de furação para o grau MD2NC para brocas com 3,7 mm de diâmetro revestidas com MCD grosso e MCD fino. Nos mapas as zonas vermelhas são zonas de fratura e as zonas verdes as mais adequadas para a maquinação. Para baixas velocidades de penetração, apesar de não ocorrer fratura, não é viável industrialmente por aumentar o tempo do processo. Na Figura 50 são mostrados os mesmos tipos de mapa para o grau MD4. Para todos eles foi tido em consideração as forças axiais, o acabamento superficial e o tempo de maquinação.

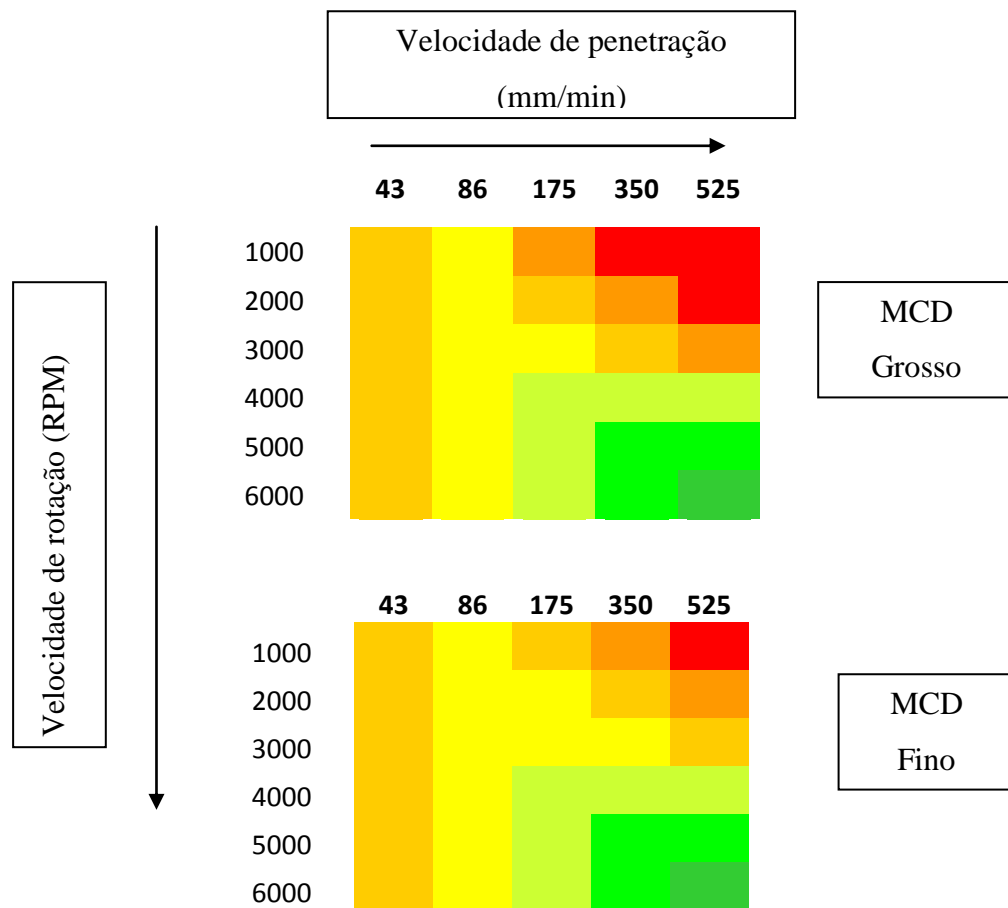


Figura 49: Mapas de furação para o grau MD2NC dos revestimentos MCD fino e MCD grosso.

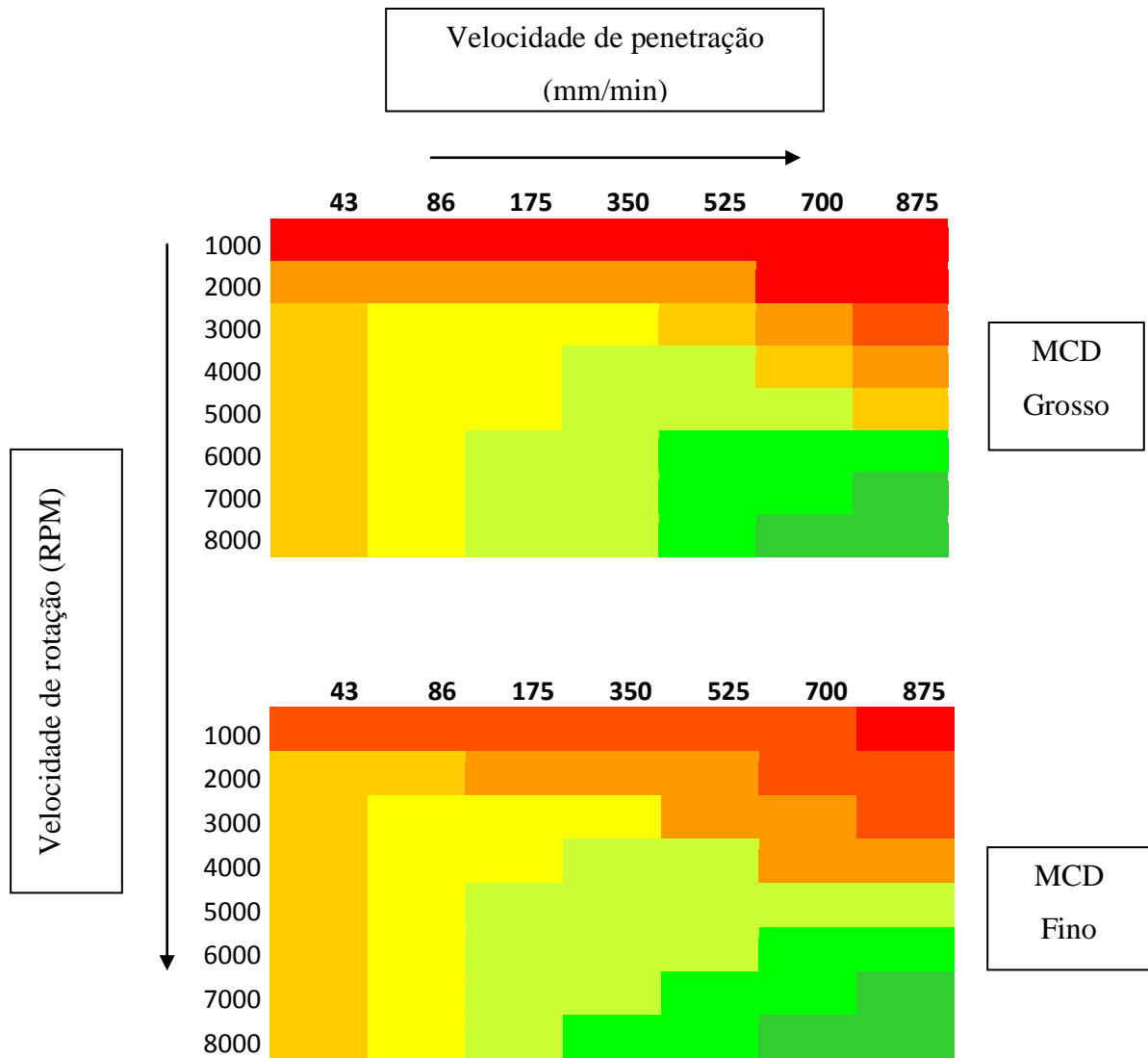


Figura 50: Mapas de furação para o grau MD4 dos revestimentos MCD fino e MCD grosso.

4.Conclusões

Este trabalho teve como primeiro objetivo a otimização dos parâmetros de deposição de diamante nanocristalino e diamante microcristalino num reator HFCVD de grande dimensão (50000 cm^3), tendo brocas de metal duro, de 70 mm de altura e diâmetro de 3,7 mm, como substrato. Os parâmetros modificados foram o número de filamentos de W, a pressão no interior da câmara, a temperatura de substrato e a composição da mistura de gases. Os parâmetros de partida foram escalados a partir de trabalhos anteriores para um reator de menor dimensão (5000 cm^3).

Para ambos os tipos de revestimento baixou-se a pressão de 25 para 20 mbar, o número de filamentos reduziu-se de 14 para 9 e a temperatura de substrato ideal foi de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. O parâmetro que controlou o tipo de revestimento foi a razão de gases precursores, CH_4/H_2 , sendo 0,0204 para o diamante nanocristalino e 0,0152 para o diamante microcristalino, com temperaturas de filamento muito próximas (2075 e $2070\text{ }^{\circ}\text{C}$, respetivamente). Com estes parâmetros obtiveram-se taxas de crescimento de NCD de $0,4\text{ }\mu\text{m/h}$ e de $0,625\text{ }\mu\text{m/h}$ para o MCD, tendo sido calculadas tensões residuais $-3,24\text{ GPa}$ para NCD e $-2,00\text{ GPa}$ para MCD, a partir dos espectros de μ -Raman. Estas condições foram as ideais para revestir apenas uma ferramenta de cada vez. Para os ensaios de furação foram revestidas 5 brocas simultaneamente nas mesmas condições acima referidas. Esta alteração no número de brocas significou um aumento no tamanho de grão do diamante, devido à baixa saturação de radicais de hidrocarbonetos para uma maior área de substrato a revestir.

O segundo objetivo foi encontrar as melhores condições de furação para diferentes graus de metal duro pré-sinterizado. A seleção dos graus a maquinar foi feita com base em ensaios de resistência ao desgaste erosivo e na importância a nível industrial. Os graus escolhidos foram o grau MD2NC, por ter grande interesse industrial e uma elevada resistência ($7,17\text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$), e o grau MD4, por menor resistência ao desgaste erosivo ($15,52\text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$). Depois de preparados e pré-sinterizados blocos destes dois graus de metal duro, foram testadas as novas ferramentas revestidas por HFCVD. Os dois tipos de revestimento testados foram MCD fino, com tamanho médio de grão de 1 a $3\text{ }\mu\text{m}$, e MCD grosso, com tamanho médio de grão de 5 a $7\text{ }\mu\text{m}$. A estratégia de maquinação foi substancialmente alterada para furos de 35 mm de profundidade, usando-se apenas duas etapas de $17,5\text{ mm}$ com ferramentas revestidas com diamante CVD, ao invés das etapas de com máximo de $1,5$ a 2 mm , para ferramentas convencionais. Os ensaios foram feitos à velocidade máxima permitidas pelas fresadoras e sem variação significativa entre os revestimentos. Para o grau

MD2NC uma velocidade de corte de 65,5 m/min e velocidade de penetração de 525 mm/min (avanço de 93 $\mu\text{m}/\text{rev}$) foram as melhores condições encontradas, sendo para o grau MD4 uma velocidade de corte de 87,1 m/min e uma velocidade de penetração de 875 mm/min (avanço de 117 $\mu\text{m}/\text{rev}$). Observou-se que o parâmetro determinante na furação é o avanço, pois para valores de avanço elevados ocorre um aumento das forças. As forças axiais não excederam o valor de 3 N para ambos os revestimentos, sendo mais baixas para o revestimento de MCD fino, ao contrário das forças provocadas pelas brocas convencionais de 4 a 6 N. Observou-se que a furação em MD2NC leva a menores forças axiais e que as forças axiais foram maiores na segunda etapa, em comparação com a primeira. O revestimento de MCD grosso provoca fratura nos blocos de MD2NC para valores de avanço de 320 $\mu\text{m}/\text{rev}$, e nos blocos de MD4 para baixos valores de velocidade de corte. O revestimento de MCD fino não provocou fraturas em nenhuma das condições usadas.

Segundo a lei $F = K f^m v^n$, foi possível observar que o revestimento de MCD grosso tem dois regimes de força. Para baixos avanços a força axial não sofre grande aumento, mas para valores de avanço elevados (acima de 100 $\mu\text{m}/\text{rev}$) há um aumento significativo das forças. O revestimento MCD fino tem um comportamento linear, aumentando as forças axiais com o aumento do avanço.

Foram também estudadas as forças tangenciais exercidas pelas brocas tendo-se verificado que são independentes da estratégia de maquinação e do tipo de revestimento. Estas forças são maiores para o grau MD4, devido ao elevado teor de Co, em comparação com o grau MD2NC, e também mais elevadas na segunda etapa de furação quando comparadas com a primeira etapa.

Verificou-se que não há indícios de desgaste ao fim de 48 furos, para ambos os graus de metal duro pré-sinterizado, obtendo-se um melhor acabamento superficial na entrada dos furos melhor para as brocas revestidas com MCD em comparação com as brocas convencionais revestidas electroliticamente.

O tempo de maquinação com ferramentas revestidas com diamante CVD foi substancialmente reduzido em comparação com a maquinação com brocas convencionais, diminuindo em cerca de 20 vezes o tempo total.

5.Bibliografia

- [1] <http://www.durit.com/pt/inicio.html>, acessado em Dezembro 2012
- [2] Lassner, E., Schubert, W.D., “*Tungsten – Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*”, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, p. 321 – 362, 1999
- [3] Upadhyaya, G.S., “*Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing*”, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S., 1998
- [4] Beste, U., “*On the nature of cemented carbide wear rock drilling*”, in Engineering Sciences, Acta Universitatis Upsalensis: Upsala, 2004
- [5] Meredith, B., Milner D.R., “*Densification mechanisms in the Tungsten Carbide-Cobalt system*”, Powder Metallurgy, vol. 1: p. 38-45, 1976
- [6] ASM Handbook, “*Powder Metallurgy – Sintering of Cemented Carbides*”, p. 385-389, 1992
- [7] Silva, D., “*Efeito de tratamentos térmicos pós-sinterização nas propriedades e tensões residuais de componentes de metal duro*”, Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011
- [8] Huang, S.G., Li, L., Van der Biest, O., Vleugels, J., “*VC- and Cr₃C₂-doped WC–NbC–Co hardmetals*”, Journal of Alloys and Compounds, 464, p. 205–211, 2008
- [9] Yamamoto, T., Ikuhara, Y., Sakuma, T., “*High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC–Co compound*”, Science and Technology of Advanced Materials, 1, p. 97–104, 2000
- [10] Brookes, K.J.A., “*Hardmetals and Other Hard Materials*”, 2nd ed., I.C. Data, 1992
- [11] Senos, A.M., “*Desenvolvimento Microestrutural*”, Material de aulas, 2010, Universidade de Aveiro
- [12] Frayman, L.I., “*Advancements in Cemented Carbide Products & Processing*”, Presented at Wire Expo 2009, General Carbide, Ohio, 2009.
- [13] Torres, C.S.; “*Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC-Ni*”, Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009
- [14] Relatório de estágio de Tiago Nunes, curso de Tecnologia Mecatrónica, ESTGA, 2010
- [15] Almeida, F.A., Carrapichano, J.M., Fernandes, A.J.S., Sacramento, J., Silva, R.F., Oliveira, F.J., “*Nanocrystalline CVD diamond coatings for drilling of WC-Co parts*”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Metals 29, p. 618-622, 2011

- [16] Pathak, S.S., Kagade V. R., Kadam, M.S., “*Experimental analysis and comparative performance of coated and uncoated twist drill bit dry machining*”, International Journal of Research in Mechanical Engineering and Technology, vol. 1, p. 33-37, 2011
- [17] Kanda, K., Takehana, S., Yoshida, S., Watanabe, R., Takano, S., Ando, H., Shimakura, F., “*Application of diamond-coated cutting tools*”, Surface and Coating Technology, 73, p. 115-120, 1995
- [18] Zhang, J., Shen, B., Sun, F., “*Development of nano-diamond coated tools and their cutting performance in drilling CFRP*”, Proceedings of Shanghai International Nanotechnology Cooperation Symposium, p. 33-37, 2011
- [19] Lee, S.-T., Lin, Z., Jiang, X., “*CVD diamond films: nucleation and growth*”, Materials Science and Engineering, 25, p. 123-154, 1999
- [20] Gracio, J.J., Fan Q.H., Madaleno, J.C., “*Diamond growth by chemical vapour deposition*”, Journal of Physics D: Applied Physics, vol.43, p 1-22, 2010
- [21] Angus J., “*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*”, K. Spear and J. Dismukes (New York: Wiley) pp 21-39, 145-192, 1994
- [22] Edwards, E.R., “*Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante CVD sobre carboneto de tungstênio*”, Tese de Doutorado, INPE, São José dos Campos, 2008.
- [23] Salgueiredo, E, Amaral, M., Neto, M.A., Fernandes, A.J.S., Oliveira, F.J., Silva, R.F., “*HFCVD diamond deposition parameters optimized by a Taguchi Matrix*”, Vacuum, vol. 85, p. 701-704, 2011
- [24] Wei, Q.P., Yu, Z.M., Ma, L., Yin, D.F., Ye, J., “*The effects of temperature on nanocrystalline diamond films deposited on WC–13 wt.% Co substrate with W–C gradient layer*”, Applied Surface Science, vol. 256, p. 1322–1328, 2009
- [25] Alves, A.R., Amorim, A., Eichenberger, Neto, J., Trava-Airolidi, V. J., Corat, E.J., Moro, J. R., “*Filmes de diamante CVD em grandes áreas obtidos por crescimentos sucessivos em etapas*”, Revista Matéria, 13, p. 569-578, 2008.
- [26] Kulisch, W., Popov, C., “*On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films*”, Physica Status Solidi, vol. 203, p. 203-219, 2006
- [27] Zhang, Y.F., Zhang, F., Gao, Q. J., Peng, X. F., Lin, Z. D., “*The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system*”, Diamond and Related Materials, vol. 10, p. 1523-1525, 2001

- [28] Belmonte, M., Fernandes, A.J.S., Costa, F.M., Oliveira, F.J., Silva, R.F., “*Adhesion behaviour assessment on diamond coated silicon nitride by acoustic emission*”, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, p. 733-737, 2003.
- [29] Uddin, M.S., Seah, K.H.W., Li, X.P., Rahman, M., Liu, K., “*Effect of crystallographic orientation on wear of diamond tools for nano-scale ductile cutting of silicon*”, *Wear*, vol. 257, p. 751-759, 2004
- [30] Manaud, J.P., Poulon, A., Gomez, S., Le Petitcorps, Y., “*A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools*”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 222–231, 2007
- [31] Polini, R., Bravi, F., Casadei, F., “*Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools*”, *Diamond and Related Materials*, vol. 11, p. 726-730, 2002
- [32] Almeida, F.A., Soares, E., Fernandes, A.J.S., Sacramento, J., Silva, R.F., Oliveira, F.J., “*Diamond film adhesion onto sub-micrometric WC-Co substrates*”, *Vacuum* 85: pp. 1135-1139, 2011
- [33] Xu, Z., Lev, L., Lukitsch, M., Kumar, A., “*Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates*”, *Diamond and Related Materials*, vol. 16, p. 461–466, 2007
- [34] Polini, R., Bravia, F., Mattei, G., Marcheselli, G., Traversa, E., “*Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide*”, *Diamond and Related Materials*, vol. 11, 242–248, 2002
- [35] Itoh, H., Nakamura, T., Iwahara, H., Sakamoto, H., “*Microstructural control of boundary region between CVD diamond film and cemented carbide substrate*”, vol. 29, 1404-1410, 1994
- [36] Straffelini, G., Scardi, P., Molinari, A., Polini, R., “*Characterization and sliding behavior of HFCVD diamond coatings on WC-Co*”, *Wear*, 249, p. 461–472, 2001
- [37] Sun, F.H., Zhang, Z.M., Chen, M., Shen, H.S., “*Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools*”, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, p. 711, 2003
- [38] May, P.W., Ludlowa, W.J., Hannaway, M., Heard, P.J., Smith, J.A., Rosser, K.N., “*Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted*

- nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films*”, Diamond and Related Materials, vol. 17, p. 105–117, 2008
- [39] Faunsung, S., Ma, Y., Shen, B., Zhang, Z., Chen, M., “*Fabrication and application of nano–microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates*”, Diamond and Related Materials vol.18, p. 276-282, 2009
- [40] Catálogo “*HAM Precision – Campaign Mills*”, retirado do site <http://www.ham-tools.com/en/infonavi-e/download.html>, acessado em Maio 2013
- [41] Heimann, B., Raiko, V., Buck, V., “*Search of scalling parameters for growth rate and purity of hot-filament CVD diamond*”, International Journal of Refractory Metals & Hard Metals, vol. 19, p. 169-175, 2001
- [42] Ferrari, A.C., Robertson, J., “*Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*”, Physical Review B, vol. 64, 2001
- [43] Ralckenko, V.G., Smolin, A.A., Pereverzev, V.G., Obratsova, E.D., Korotoushenko, K.G., Konov, V.I., Lakhotin, Y.V., Loubnin, E.N., “*Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer*”, Diamond Related Material, 4, p. 754-758, 1995
- [44] Vila, M., Amaral, M., Fernandes, A.J.S., Soares, M.R., Oliveira, F.J., Silva, R.F., “*Residual stress minimum in nanocrystalline diamond films*”, Applied Physics Letters, 89, 2006.
- [45] Klocke, F., “*Manufacturing processes 2: grinding, honing, lapping*”, Springer, p. 64, Aachen, 2009
- [46] “*Atlantic – Grinding Wheels + Honing Stones*”, Catálogo português, retirado do site <http://www.atlantic-grinding-wheels.com>, em Março de 2013
- [47] Udiljak, T., Ciglar, D., Skoric, S., “*Investigation into bone drilling and thermal bone necrosis*”, Advances in Production Engineering and Management, 2, p. 103-112, 2007